

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**SIMULAZIONE STAZIONARIA E DINAMICA DI
ELETTROLIZZATORI AD OSSIDI SOLIDI PER LA RIDUZIONE
DI H₂O E CO₂**

Relatore: Prof. Paolo Canu
Correlatore: Ing. Fabiana Zanier

Laureando: FABRIZIO CAILOTTO

ANNO ACCADEMICO : 2015-2016

Riassunto

Il lavoro descritto nella presente tesi nasce come parte modellistica del progetto di collaborazione tra il Dipartimento di Scienze Chimiche e di Ingegneria Industriale. L'obiettivo è lo studio di celle ad ossidi solidi costruite con innovativi materiali a conduzione mista (ionica ed elettrica), in sostituzione dei più noti materiali compositi.

Tali celle possono essere utilizzate sia in forma di fuel cell, con conversione di energia chimica in energia elettrica, che in forma di celle elettrolitiche in cui si ha il processo inverso.

Proprio su quest'ultima modalità di funzionamento si è concentrata l'attività di tesi.

La prima parte ha avuto come obiettivo la costruzione di un primo modello a parametri distribuiti tramite software commerciale (*Comsol Multiphysics*), validato con dati di letteratura. Nella seconda parte una serie di analisi parametriche ha permesso di analizzare l'effetto dei diversi parametri costruttivi, operativi, oltre che delle proprietà dei materiali.

In particolare hanno evidenziato come la sovratensione a basse densità di corrente sia causata dalla lentezza della reazione di formazione di O_2 , oltre che la necessità di mantenere l'elettrodo in cui transitano le specie ossidate (catodo) lo strato dominante per massimizzare le prestazioni. I risultati ottenuti saranno utili alla costruzione della cella nei laboratori e alla successiva ottimizzazione della stessa.

Ringraziamenti

Desidero prima di tutto ringraziare il prof. Paolo Canu per l'opportunità di svolgere una tesi il cui tema si inserisce nelle energie rinnovabili e controllo delle emissioni, che mi sta particolarmente a cuore. Per quanto riguarda il lato più pratico il ringraziamento va esteso a tutto il K-INN LAB che durante i meeting settimanali mi hanno aiutato a capire come migliorare i miei punti deboli e correggere il tiro. In particolare ringrazio l'ing. Fabiana Zanier che pur avendo un background più sperimentale che modellistico, è sempre stata disponibile nel aiutarmi durante i numerosi momenti di dubbio.

Ringrazio tutti gli amici di corso con cui ho trascorso questi 2 anni, soprattutto Fabio con cui ho condiviso quest'esperienza di tesi, condividendo soprattutto dubbi e incertezze per la maggior parte del tempo quando i risultati tardavano ad arrivare (alla fine sono arrivati per entrambi comunque).

Passando ad una sfera più personale vorrei ringraziare gli "amici di sempre": Nicola, Loris, Davide, Gabriel, Desirè, Andrea. Ormai ci conosciamo da un pezzo, le uscite e vacanze con loro hanno sempre permesso di vedere il mondo più leggero e spensierato.

Un ringraziamento speciale ad Ilaria, anche se le nostre strade si sono divise, mi è stata accanto per la maggior parte di quest'avventura durata ormai sei anni. Le auguro ogni fortuna e di trovare la sua strada.

E per venire alla sezione "senza di loro ora non sarei qui a scrivere queste parole" un ringraziamento contornato da un abbraccio ai miei genitori, Gianfranco e Monica, che mi hanno supportato per tutto questo tempo dandomi, oltre alla possibilità economica di seguire questo percorso, la loro preziosa fiducia.

Indice

Introduzione	1
1 Celle elettrolitiche ad ossidi solidi	3
1.1 Applicazioni e selezione	3
1.1.1 Perché le celle ad ossidi solidi	4
1.2 Alcune nozioni di elettrochimica	5
1.2.1 Catodo, anodo e potenziale a circuito aperto	5
1.3 Schema, funzionamento ed efficienza	6
1.3.1 Energia richiesta ed efficienza elettrica	7
1.4 Caratterizzazione di una SOC	8
1.4.1 Curva di Polarizzazione	9
1.4.2 Spettroscopia elettrochimica d'impedenza	10
1.5 Modelli di elettrolizzatori ad ossidi solidi	14
2 Modellazione	17
2.1 Cella modello	17
2.2 Geometria e moduli Comsol	19
2.2.1 Geometria	19
2.2.2 Moduli Comsol	20
2.3 Assunzioni, proprietà di trasporto ed equazioni	22
2.3.1 Assunzioni	22
2.3.2 Proprietà di trasporto	22
2.3.3 Bilancio di materia	23
2.3.4 Equazioni di carica elettrica, ionica ed elettrochimica	24
2.3.5 Bilancio di quantità di moto ed equazione di continuità	26
2.4 Mesh ed algoritmo risolutore	28
3 Curva di polarizzazione	29
3.1 Fitting dati sperimentali e analisi della sovratensione	29
3.1.1 Fitting dati sperimentali	29

3.1.2	Analisi della sovratensione e potenza assorbita	31
3.2	Analisi Parametriche	32
3.2.1	Parametri cinetici	32
3.2.2	Proprietà dei materiali	33
3.2.3	Spessore dei differenti strati	35
3.2.4	Condizioni operative	38
4	Spettroscopia di impedenza	43
4.1	Spettro d'impedenza della cella	43
4.1.1	Discriminazione degli archi	44
4.1.2	Parametri cinetici	45
4.1.3	Proprietà dei materiali	46
4.1.4	Spessore degli elettrodi	49
4.1.5	Condizioni operative	50
	Conclusioni	51
	Bibliografia	53

Introduzione

Una maggior consapevolezza verso i cambiamenti climatici causati dalle ingenti emissioni di gas serra, in special modo di CO_2 derivante da attività industriali e civili, ha portato una parte della ricerca scientifica a concentrarsi su innovative forme di energia sostenibili. Oltre che di sistemi di abbattimento che possano offrire soluzioni più interessanti rispetto alla cattura e stoccaggio di tali gas.

Queste ultime infatti non sono sempre di facile attuazione per nazioni con una limitata superficie terrestre in relazione alla quantità di CO_2 emessa, e risulta quindi più interessante una cattura seguita dalla conversione in materia prima.

In questo frangente si inseriscono le celle elettrolitiche, che permettono la conversione di miscele di $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ in syn-gas, ottenendo così il duplice obiettivo di abbattimento della CO_2 , e l'immagazzinamento di energia sotto forma chimica utilizzabile come base per processi industriali (alcoli, idrocarburi), come fonte di energia elettrica in celle a combustibile. Nella presente tesi l'obiettivo è quindi la costruzione di un modello computazionale, come utile affiancamento al modello fisico per l'ottimizzazione di questi dispositivi.

La Tesi si compone di 4 capitoli: nel capitolo 1 si fornisce una spiegazione dei differenti fenomeni che compongono il funzionamento delle celle ad ossidi solidi, assieme alle 2 principali tecniche per valutarne le performance:

- curva di polarizzazione;
- diagramma di Nyquist;

Si da inoltre uno scorcio ai differenti livelli di modellazione presenti in letteratura ed utilizzati nella Tesi. Nel capitolo 2 viene presentato il modello, ovvero la geometria, mesh ed equazioni utilizzate per arrivare al base case. Il capitolo 3 contiene la validazione del modello con dati di letteratura, seguita da una serie di analisi parametriche su parametri costruttivi, operativi e proprietà dei materiali. Infine nel capitolo 4 viene utilizzata il diagramma di Nyquist come analisi complementare alla curva di polarizzazione, per completare il quadro della caratteristiche di funzionamento.

Capitolo 1

Celle elettrolitiche ad ossidi solidi

In questo capitolo si introdurrà il concetto di celle elettrolitiche ad ossidi solidi, spiegando il loro funzionamento, introducendo brevemente le diverse tipologie di fenomeni che avvengono all'interno, oltre che le principali tecniche per valutarne l'efficienza.

1.1 Applicazioni e selezione

Le celle elettrolitiche ad ossidi solidi (nel seguito SOEC dall'inglese *Solid Oxide Electrolyser Cell*), sono dei dispositivi che operano ad alta temperatura (in un range di 600°- 900°C) che funzionano in maniera speculare alle più note SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Considerando l'equilibrio $H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O$, invece di una produzione spontanea di corrente dovuta alla reazione elettrochimica che consuma H_2 e O_2 come accade nelle SOFC, al passaggio di una corrente indotta si otterrà una produzione di H_2 e O_2 con consumo di H_2O .

Se la fuel cell è quindi assimilabile al concetto di batteria (con i reagenti insufflati in continuo), si può pensare alla SOEC come ad una cella elettrolitica.

Le prime applicazioni delle soec si ebbero in ambito spaziale negli anni '60 in quanto produttrici di O_2 (tutt'ora in fase di studio), per poi acquisire interesse negli ultimi 10 anni per un possibile ruolo nell'abbattimento delle crescenti quantità di CO_2 [2]. Rappresentano un dispositivo interessante in quanto permettono l'utilizzo di composti al massimo stato di ossidazione e/o dannosi per l'ambiente (H_2O , CO_2) per riottenere le materie prime di partenza (H_2 e CO) senza dover fare ricorso a fonti di energia fossili come lo steam reforming.

È importante in tal senso che la corrente usata non sia ottenuta tramite utilizzo di combustibile fossile, altrimenti il bilancio tra la CO_2 prodotta per generare la corrente elettrica e quella consumata dalla SOEC non sarebbe conveniente. Le SOEC possono essere inserite all'interno della filiera energetica ad esempio assorbendo le oscillazioni di corrente create da generatori eolici che non possono essere immesse nella rete, evitando così lo spreco di corrente e contem-

poraneamente immagazzinando energia sotto forma chimica, utilizzabile nell'industria chimica o come combustibile per le fuel cell.

1.1.1 Perché le celle ad ossidi solidi

Le celle ad ossidi solidi destano più interesse, rispetto ai corrispondenti dispositivi a basse temperature, perché le alte temperature di esercizio danno condizioni termodinamiche più favorevoli, oltre che incrementare le proprietà di trasporto e cinetiche, e questo senza l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili necessari nelle celle operanti a temperature più basse.

In fig. 1.1 è esposto graficamente quanto detto in termini di curva di polarizzazione, grafico utile per la valutazione dell'efficienza di una cella. Sarà approfondito nei prossimi paragrafi e utilizzato come strumento nelle analisi parametriche nel Capitolo 3. Come indicato a fianco all'asse delle ordinate (Vtaggio), un posizionamento più in basso verticalmente dei punti di lavoro della cella, indicano una migliore efficienza. Le alte temperature però causano elevati tempi di avvio oltre che usura dei materiali che devono sopportarle per tempi prolungati.

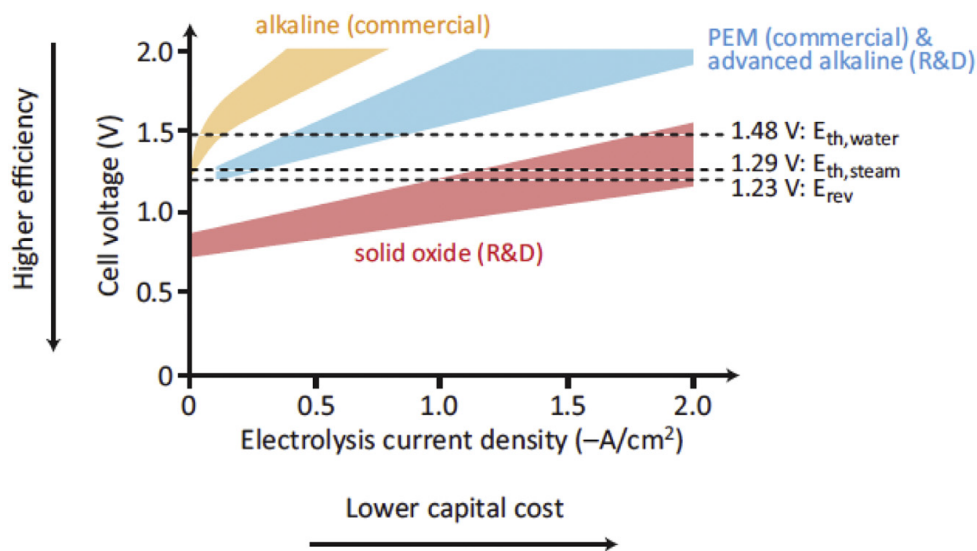


Figura 1.1: Confronto tra diversi tipi di celle tramite curva di polarizzazione [23]

1.2 Alcune nozioni di elettrochimica

Dato che la branca dell'elettrochimica ha delle definizioni a parte che non sempre risultano chiare, si è ritenuto utile una breve digressione per facilitare la lettura dei capitoli che seguono.

1.2.1 Catodo, anodo e potenziale a circuito aperto

In un dispositivo elettrochimico:

- il catodo corrisponde sempre al elettrodo in cui si ha il decorso della semi-reazione di riduzione $Ox + \bar{e} \rightarrow Rid$, nel caso di elettrolizzatori corrispondente all'elettrodo a combustibile ¹;
- l'anodo è l'elettrodo in cui avviene la semi-reazione di ossidazione $Rid + \bar{e} \rightarrow Ox$, corrispondente all'elettrodo ad aria;

Il potenziale a circuito aperto (open circuit voltage, OCV) rappresenta il potenziale di equilibrio termodinamico in cui si ha corrente netta agli elettrodi pari a zero, ovvero per cui la reazione diretta ed inversa all'elettrodo si equivalgono, individuato dal ΔG^0 di reazione secondo la relazione:

$$OCV = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.1)$$

Infatti considerando un singolo elettrodo e la semi-reazione $H_2 + \bar{e} \rightleftharpoons H_2O$, all'interfaccia tra le specie a conduzione elettrica e ionica si manifestano contemporaneamente la reazione diretta ed inversa. Se il potenziale impostato corrisponde all'OCV, le velocità si equivalgono e si ha passaggio di corrente netta nullo.

In una fuel cell il sistema si allontana spontaneamente da tale punto una volta chiuso il circuito e si manifesta la *sovratensione*, ovvero un'irreversibilità che rappresenta uno scostamento dall'OCV (riducendolo) e allontana il sistema dall'equilibrio. Essa è necessaria per avere passaggio di corrente effettivo, ma risulta dannosa se troppo elevata.

Per una SOEC deve essere imposto un potenziale più elevato rispetto all'OCV, questo per invertire il catodo/anodo e di riflesso cambiare il verso della corrente e delle reazioni agli elettrodi.

¹Nella nomenclatura delle sofc/soec l'elettrodo a combustibile è l'elettrodo in cui transitano le specie $H_2/H_2O/CO/CO_2$ a prescindere dal verso della reazione elettrochimica.

1.3 Schema, funzionamento ed efficienza

Una cella ad ossidi solidi si compone di due elettrodi porosi dove i gas percolano e reagiscono per via elettrochimica grazie ad opportuni catalizzatori, e di un elettrolita solido (non poroso) dove transitano le specie ioniche e che agisce come tenuta per i gas tra i due scompartimenti.

La stessa cella può essere utilizzata sia in modalità fuel cell che electrolyser cell a seconda della polarità degli elettrodi:

- polarità termodinamica con catodo (+) e anodo (-) → fuel cell;
- polarità invertita con catodo (-) e anodo (+) → electrolyser cell;

in modo analogo ad una pila ricaricabile che in fase di scarica consuma i reagenti convertendo energia chimica in energia elettrica, e viceversa in fase di carica.

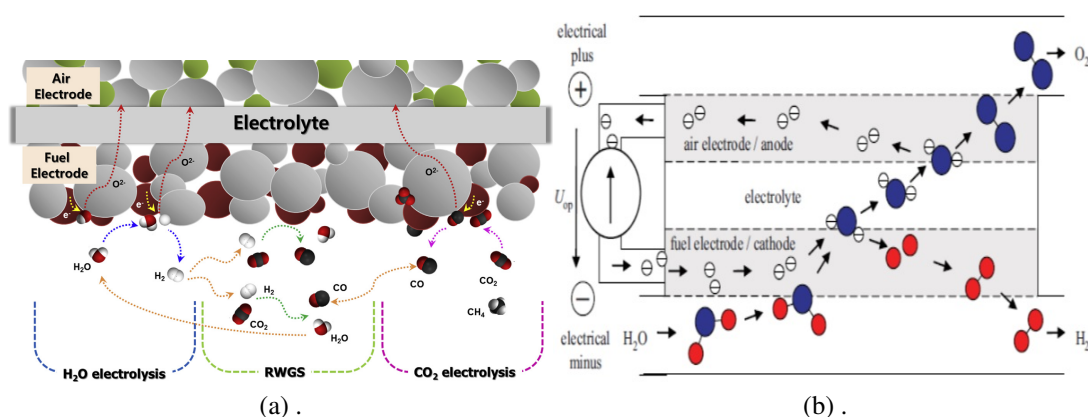


Figura 1.2: a) Dettaglio di una SOEC in cui si evidenzia la porosità degli elettrodi, b) Percorso delle specie molecolari, ioniche ed elettriche all'interno del circuito

La fig 1.2(a) mette in evidenza la natura porosa degli elettrodi e il susseguirsi di trasporto di materia, reazione elettrochimica e trasporto di carica ionica. In (b) si ha una rappresentazione schematica, ma più completa in quanto considera anche il circuito in cui la cella è inserita. La miscela ossidata viene insufflata al catodo, dove in particolari siti attivi detti *three phase boundary* si realizza il triplo contatto tra gas, conduttore elettronico e conduttore ionico e avviene la semireazione (globale) $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$. Lo ione ossigeno sotto la spinta delle differenze di potenziale raggiunge i siti attivi dell'anodo dove reagisce a formare ossigeno molecolare secondo la semireazione $\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{e}^-$, mentre gli elettroni riprendono il loro percorso nel circuito esterno.

Va inoltre considerato che in caso di immissione di miscela CO₂, H₂O si avrà una simultanea presenza di H₂, H₂O, CO, CO₂, con inevitabile decorso della reazione di equilibrio dei gas d'acqua $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. A tal proposito non vi è pieno accordo sul fatto che in

caso di insufflaggio di CO_2 e H_2O , la CO_2 venga ridotta dalla reazione elettrochimica $\text{CO}_2 + e^- \longrightarrow \text{CO}$ oppure unicamente dalla reazione chimica di equilibrio sopracitata [3] [7] [15].

Questo dispositivo è quindi un complesso insieme di fenomeni fisico-chimici che si compone di:

- trasporto di specie molecolari attraverso il dominio poroso;
- reazione elettrochimica al TPB e chimica in tutto il dominio (in caso di presenza di CO_2 e H_2O);
- conduzione di corrente ionica ed elettrica;
- trasporto di quantità di moto;
- trasporto di energia (a seconda dei casi);

1.3.1 Energia richiesta ed efficienza elettrica

Energia richiesta

Dal punto di vista termodinamico, la richiesta di lavoro elettrico cala con la temperatura grazie all'endotermicità delle reazioni coinvolte nell'elettrolisi (fig. 1.3). È quindi vantaggioso operare ad elevate temperature dato che parte del calore viene ottenuto dall'effetto Joule prodotto dalla resistenza interna della cella, e/o da fonti di calori rinnovabili o di scarto.

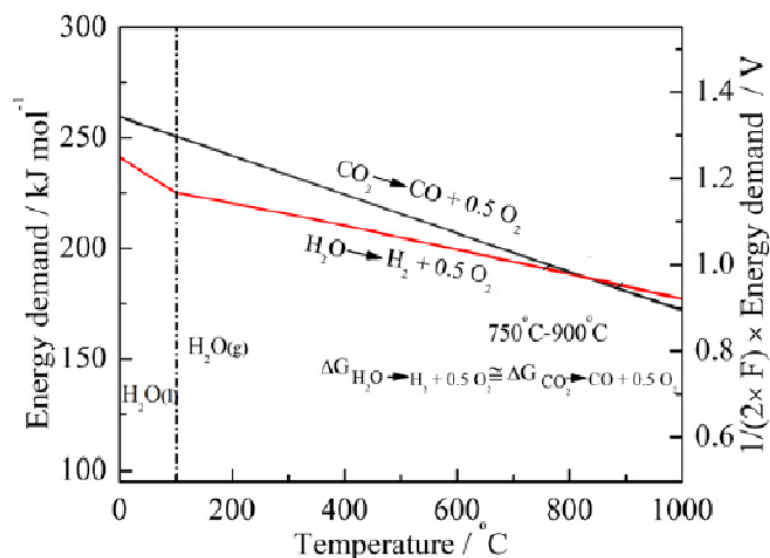


Figura 1.3: Andamento di energia totale richiesta dalla reazione, lavoro elettrico e richiesta di calore per l'elettrolisi di H_2O e CO_2 in funzione di T [20]

Efficienza elettrica

L'efficienza elettrica copre invece i punti di lavoro per cui si ha cella collegata al circuito, con passaggio effettivo di corrente agli elettrodi, ed è così definita:

$$\eta_v = \frac{OCV}{V} \quad (1.2)$$

Dove V , ovvero il voltaggio effettivo durante il passaggio di corrente, può essere definito come:

$$\eta = OCV + R_{tot}I \quad (1.3)$$

$$R_{tot} = R_0 + R(i) \quad (1.4)$$

R_{tot} rappresenta la resistenza totale offerta dal dispositivo, che si compone di una quota indipendente dalla densità di corrente circolante, R_0 ovvero la resistenza ohmica dei materiali conduttori di cui sono formati, e da una quota dipendente dalla densità di corrente. Quest'ultima quantifica le resistenze associate ai fenomeni elettrochimici, che saranno descritte nel dettaglio nel paragrafo 1.4.

$$R(i) = R_{att}^{anodo} + R_{att}^{catodo} + R_{conc}^{anodo} + R_{conc}^{catodo} \quad (1.5)$$

ovvero le perdite di attivazione e di concentrazione, che verranno descritte nel prossimo paragrafo.

1.4 Caratterizzazione di una SOC

La valutazione delle performance di una FC/EC si avvale solitamente di due metodologie. L'analisi può essere condotta in via galvano-statico con densità di corrente come input e d.d.p. in uscita, o potenziostatico con input e output invertiti:

- curva di polarizzazione: metodo stazionario in cui viene graficata la differenza di potenziale in funzione della densità di corrente;
- analisi d'impedenza: metodo dinamico in cui l'input è sinusoidale, e pur avendo questi dispositivi molte non-linearità, con piccole ampiezze si ottiene una risposta anch'essa sinusoidale, ma con ampiezza e fase diversa. Dal rapporto tra d.d.p e densità di corrente si grafica la componente immaginaria dell'impedenza in funzione di quella reale;

1.4.1 Curva di Polarizzazione

In fig. 1.4 viene mostrata una tipica curva di polarizzazione, in cui è evidente il comportamento non lineare di questi dispositivi.

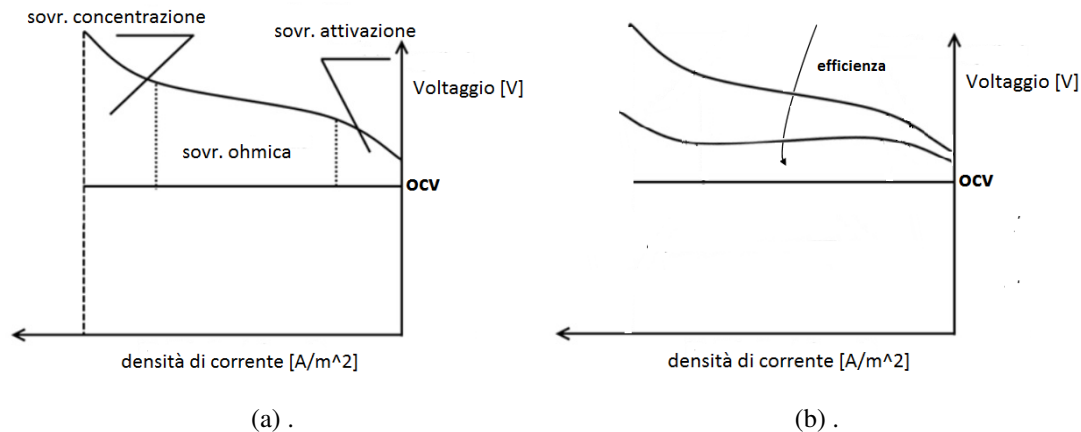


Figura 1.4: a) Curva di polarizzazione tipica in cui si evidenziano i regimi controllanti, b) Esempio di confronto tra due configurazioni per determinare la più efficiente.

Come detto, l'analisi può essere svolta sia con metodo galvano-statico, variando progressivamente la corrente e registrando il voltaggio, che con metodo potenziostatico variando progressivamente il voltaggio e registrando la corrente circolante.

È una misura piuttosto delicata che necessita delle stesse condizioni operative per portare ad un confronto tra le prestazioni di differenti celle. La stessa cella se rimessa in funzione dopo un lasso di tempo relativamente lungo, o spenta e riaccesa immediatamente può dare curve di polarizzazione differenti.

In un'analisi stazionaria le due curve ottenute coincidono, mentre in regime dinamico differiranno a causa dei diversi tempi di rilassamento dei molteplici fenomeni. Va infatti sottolineato che queste curve sono a valle del trasporto, reazione, conduzione elettrica e ionica, come illustrato nel paragrafo precedente.

Il potenziale minimo è individuato dall'OCV e, partendo da questo punto a seconda dell'efficienza della cella, si avrà un aumento più o meno ripido del potenziale rispetto alla corrente circolante.

Nel confronto tra due o più configurazioni è possibile subito individuare quella ottimale, infatti la distanza tra l'OCV e i punti di lavoro della curva rappresenta la dissipazione (sovratensione) generatasi durante il funzionamento della cella, e di conseguenza tanto più il potenziale ottenuto è basso a parità di corrente, tanto più la cella è efficiente (fig. 1.4(b)). Si nota che a basse ed alte densità di corrente si manifestano delle non-linearità, mentre il dispositivo si comporta come un resistore ideale per densità di correnti intermedie. Ad ognuna di questi an-

damenti è possibile assegnare un regime, che rappresenta il fenomeno dissipativo controllante per quelle condizioni operative.

I tre regimi che si susseguono sono:

- **sovratensione di attivazione:** in questa fase, si ha una bassa densità di corrente circolante. Il processo lento è rappresentato dalla reazione elettrochimica (lo scambio di elettroni tra conduttore ionico ed elettrico) che avviene al TPB, concetto analogo al regime chimico in un reattore chimico. Si ha così una non-linearità che causa un basso aumento di densità di corrente, a fronte della sovratensione applicata.
- **sovratensione ohmica :** il dispositivo si comporta in maniera ottimale, seguendo la legge di Ohm (dipendenza lineare tra V e i), il fenomeno lento è quindi il passaggio di carica ionica all'elettrolita.
- **sovratensione di concentrazione:** Per alte densità di corrente, la reazione elettrochimica consuma velocemente i reagenti che raggiungono i siti attivi, e si viene così a creare un gradiente di concentrazione limitante attraverso l'elettrodo. Il processo lento è il trasporto di materia delle specie tra bulk e siti attivi. Questo fenomeno si manifesta anch'esso come una non-linearità che porta ad un grande aumento del potenziale applicato (e quindi della potenza), senza avere un apprezzabile incremento della densità di corrente circolante (concetto analogo al regime di mass transfer in un reattore chimico).

1.4.2 Spettroscopia elettrochimica d'impedenza

Così come in un circuito a corrente continua (DC) le grandezze fisiche V , I , R sono legate dalla legge di Ohm $V = IR$, in un circuito in corrente alternata (AC), dove la differenza di potenziale anziché essere fissa è variabile nel tempo con andamento sinusoidale, il concetto di impedenza estende quello di resistenza $E(t) = I(t)Z$. In regime sinusoidale l'impedenza Z è rappresentabile come un numero complesso. La resistenza dei circuiti DC è la parte reale dell'impedenza nei circuiti AC, mentre la componente immaginaria ha il nome di reattanza. L'impedenza a varie frequenze aiuta a capire i tempi di risposta del circuito e quindi i fenomeni limitanti. La spettroscopia d'impedenza (ovvero la scansione delle frequenze) è una tecnica che applica a una variabile (voltaggio o corrente), una perturbazione sinusoidale intorno a uno stato stazionario, e ne registra l'effetto sull'altra variabile. Nel caso di linearità del sistema, la risposta è anch'essa sinusoidale con uguale frequenza, ma con diversa ampiezza e sfasamento rispetto alla perturbazione. I dispositivi elettrochimici complessi, come le celle ad ossidi solidi, non sono lineari. I molteplici fenomeni di diversa natura causano elevate non-linearità che impedirebbero l'utilizzo di questa tecnica. Applicando però piccole perturbazioni, con ampiezza dell'ordine di qualche mV (tipicamente 10mV), una SOEC risponde in maniera pseudo-lineare, ovvero (per quanto

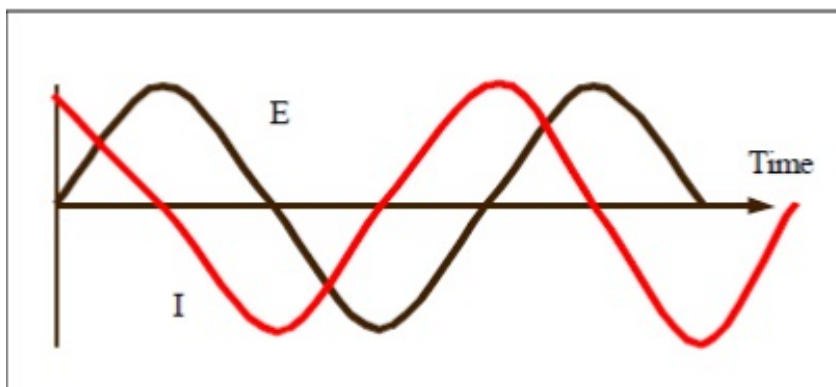


Figura 1.5: Tipici andamenti per il potenziale e la corrente in un'analisi di impedenza.

riguarda il caso in questione) per un input sinusoidale, si ha un output anch'esso sinusoidale. [16].

Nei fenomeni elettrochimici, la diffusione, le reazioni chimiche e quelle elettrochimiche possono rallentare il flusso di elettroni, comportandosi così come elementi di un circuito equivalente costituito da resistori, condensatori ed induttori. Questi hanno impedenze ben distinte:

- un circuito completamente resistivo ha corrente in fase con la differenza di potenziale, non ha cioè parte immaginaria;
- L'impedenza di un condensatore decresce all'aumentare della frequenza, inoltre il capacitore ha come unica componente la parte immaginaria. La corrente attraverso un capacitore è sfasata di $+90^\circ$ rispetto al voltaggio.
- L'induttore si comporta in maniera speculare al condensatore, con l'impedenza direttamente proporzionale alla frequenza. Anch'esso ha solo parte immaginaria e la corrente che lo attraversa anticipa di 90° il voltaggio;

Per quanto riguarda l'elemento equivalente capacitivo, all'interno delle celle si ha effettivamente un fenomeno simile chiamato doppio strato elettrico capacitivo. Esso avviene all'interfaccia del conduttore elettrolitico-ionico, dove si ha il posizionamento delle cariche elettriche e ioniche in due strati adiacenti separati da distanze microscopiche. La rappresentazione semplificata del fenomeno è riportata in Fig. 1.6.

In una cella ogni processo (trasporto, reazione, conduzione elettrica e ionica) ha un proprio tempo di rilassamento in seguito ad una perturbazione. Intuitivamente, i fenomeni veloci (con un basso tempo di rilassamento, come ad esempio conduzione ionica) saranno perturbati dalle alte frequenze, ma non disturbati da oscillazioni con bassa frequenza, che andranno invece a perturbare fenomeni relativamente più lenti, come la diffusione.

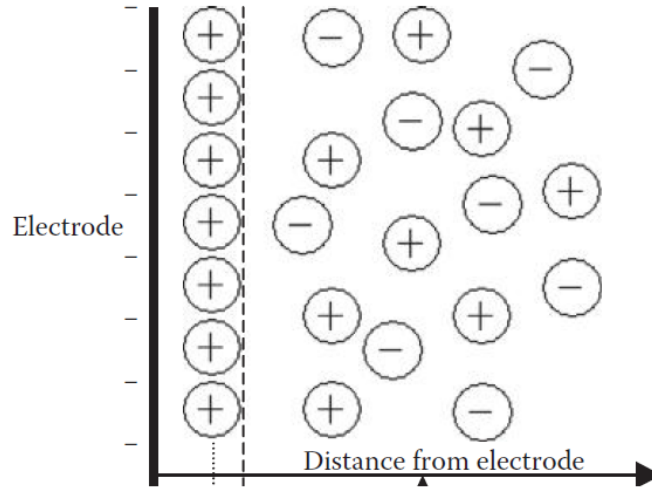


Figura 1.6: Rappresentazione semplificata del doppio strato capacitivo elettrico

In equazioni [5] questo significa che per un perturbazione sinusoidale applicata al potenziale

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (1.6)$$

si otterrà in uscita una corrente, anch'essa sinusoidale, con ampiezza e fase diversa:

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (1.7)$$

dove E_0 , i_0 sono le ampiezze delle onde sinusoidali, e ϕ rappresenta lo sfasamento della corrente rispetto al voltaggio. Ricordando la legge di Ohm si deduce l'espressione per l'impedenza:

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{i_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (1.8)$$

esprimendo così l'impedenza in termini di ampiezza e angolo di fase. Passando alla notazione complessa per voltaggio e corrente:

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (1.9)$$

$$i = i_0 e^{j\omega t - \phi} \quad (1.10)$$

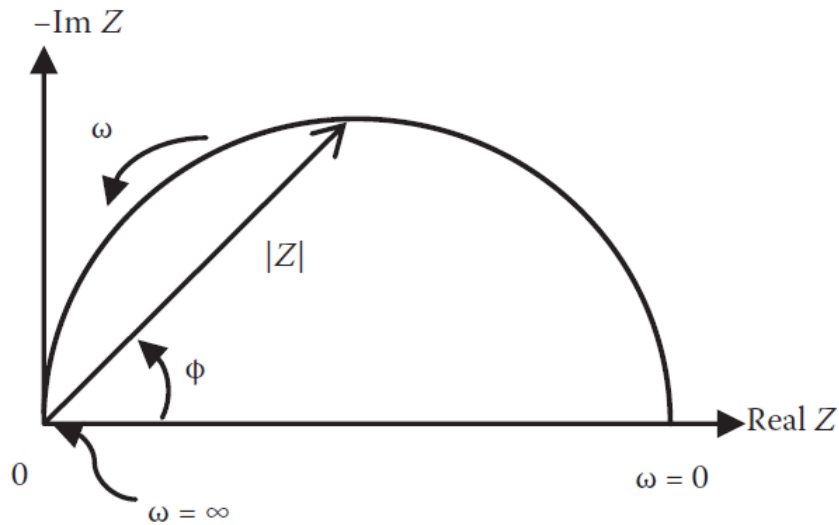


Figura 1.7: Esempio di diagramma di Nyquist dell'impedenza.
pa

si ottiene la rappresentazione dell'impedenza come numero complesso:

$$Z = Z_0 e^{j\omega t} = Z_0 (\cos(\phi) + j \sin(\phi)) \quad (1.11)$$

Una volta ottenuto Z è quindi possibile graficare la parte immaginaria in funzione della parte reale, ottenendo il diagramma di Nyquist, di cui è riportato un esempio in figura 1.7. Ogni punto del grafico ottenuto rappresenta l'impedenza ad una certa frequenza, mentre l'intervallo sull'asse-x compreso tra le due intersezioni tra arco e asse-x è il valore della resistenza ohmica del circuito. A seconda delle costanti di tempo dei fenomeni perturbati all'interno della cella, si otterranno grafici con uno o più archi, ognuno rappresentante un diverso processo, e maggiore l'ampiezza dell'arco ottenuto, maggiore è la resistenza offerta dal fenomeno allo svolgersi del processo totale. Più processi possono essere contenenti in un unico arco perché regolati da tempi di rilassamento simili. Una limitazione del diagramma di Nyquist è che non permette un'immediata corrispondenza con la frequenza di ogni punto.

Fitting dei dati sperimentali

Sulle curve sperimentali ottenute da queste due tecniche viene poi applicata un'analisi di adattamento (fitting) di modelli con parametri aggiustabili. Spesso sono modelli semplificati, basati su analogie elettriche, con pochi parametri adattivi, data la complessità della costruzione di modelli totalmente predittivi, basati sull'effettiva fisica dei processi coinvolti. I parametri in questione possono rappresentare la microstruttura dell'elettrodo come porosità e tortuosità, parametri di tipo cinetico o relativi al trasporto di materia. Anche se di natura macroscopica,

che quindi non descrivono dettagliatamente il fenomeno in ogni suo singolo stadio (ad esempio modellando la reazione elettrochimica con un singolo step globale), sono utili per la quantificazione delle resistenze all'interno della cella e per la loro associazione con i diversi fenomeni di natura elettrochimica, di trasporto o conduttiva.

1.5 Modelli di elettrolizzatori ad ossidi solidi

Esistono diversi approcci per la modellazione di una SOEC, e la loro suddivisione si articola su più livelli, come riportato in figura 1.8.

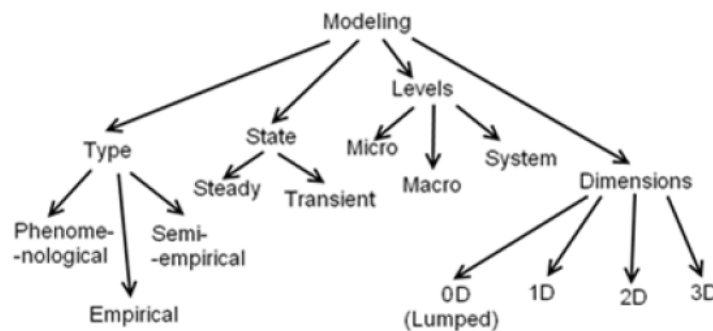


Figura 1.8: Diversi approcci alla modellazione di una SOEC [19]

Più nel dettaglio:

- **Tipo** : i modelli di empirici non portano nessuna informazione alla spiegazione del fenomeno, ma si limitano a collegare una serie di input - output con l'ausilio di una grande quantità di dati sperimentali. Esistono modelli fuel cell completamente empirici [14], ma non hanno riscosso successo a causa della carenza di comprensione del fenomeno legata a questo tipo di modellazione. D'altra parte risulta difficile conoscere tutti i parametri in ingresso necessari ad un modello fenomenologico per la descrizione del fenomeno senza la necessità di dati sperimentali. Per questo la combinazione dei due, utilizzando leggi fisiche e parametri aggiustabili, risulta un buon compromesso;
- **Stato** : entrambi gli approcci sono validi. Lo stazionario viene utilizzato per l'ottimizzazione di parametri di esercizio e progettuali delle celle, così come può essere utilizzato un modello dinamico, con il quale in aggiunta si può modellare l'avvio o questioni inerenti alla sicurezza a seguito di un disturbo [22] [21]. L'uso in questo senso è ancora limitato data che gli elettrolizzatori ad ossidi solidi non sono ancora commercializzati;
- **Livelli** : La descrizione di tipo *sistema* prevede la modellazione della soec come un sistema termodinamico, e cioè che viene considerata è l'efficienza energetica come variabile da ottimizzare. Lavori di questo tipo si trovano in letteratura [24] [18] [20], ma come

i modelli empirici non permettono la compressione dei singoli fenomeni. Più sofisticati i modelli *micro* e *macro*, che si differenziano per la descrizione dei fenomeni elettrici, ionici e ed elettrochimici del modello. I modelli macro descrivono la sovratensione come composizione delle diverse sovratensioni descritte nel paragrafo precedente, con funzioni semplificate:

$$E = E_{act,catodo} + E_{act,anodo} + E_{ohm} + E_{conc,catodo} + E_{conc,anodo} \quad (1.12)$$

Modelli di questo tipo anche se operano questa di semplificazione, in alcuni casi portano delle descrizioni molto approfondite di altri fenomeni, come in [13] in cui la semi-reazione di riduzione dell' H_2O viene suddivisa in 42 reazioni elementari. Per i modelli micro invece si risolvono i bilanci differenziali di carica ionica ed elettrica nel dominio degli elettrodi, e il bilancio di carica ionica nel dominio elettrolitico, portando una maggior accuratezza nella descrizione del fenomeno.

- Dimensione: i modelli 1D sono accettabili nel caso si abbia la descrizione di altri fenomeni molto accurata, come per i lavori di Li et al [10] [11] [12], che a fronte di un modello 1D descrivono le reazioni elettrochimiche come meccanismo dettagliato, oltre che utilizzare un approccio micro alla descrizione della sovratensione. Comunque sia le ipotesi di uniformità nelle altre due direzioni devono essere valutate con cautela. Modelli 3D sono computazionalmente costosi, ma offrono una descrizione accurata del fenomeno in caso non ci possa avvalere di simmetrie a causa della forma della cella [3].

Nel presente lavoro, come descritto accuratamente nel capitolo 2, tramite il software commerciale COMSOL 5.1 si costruirà (avvalendosi della simmetria assiale) un modello 2D, con descrizione micro della sovratensione e globale per quanto riguarda le reazioni elettrochimiche. Sul modello verrà applicato sia uno studio stazionario che pseudo-dinamico con l'intento di descriverne i fenomeni e offrire una base per il futuro lavoro di studi sui nuovi materiali a conduzione mista sviluppati dal Dipartimento di scienze chimiche dell'università di Padova.

Capitolo 2

Modellazione

Le SOEC sono dispositivi che coinvolgono un insieme di fenomeni fisici: trasporto di materia, quantità di moto, carica elettrica e ionica, reazioni elettro-chimiche e chimiche. La loro modellazione richiede la soluzione simultanea di PDE (Partial Differential Equations) ed AE (Algebraic Equations). In questo capitolo sono introdotte tali equazioni, insieme alla geometria e alla sua discretizzazione.

Le simulazioni ottenute con le equazioni presentate producono risultati rappresentabili con curve di polarizzazione e diagrammi di Nyquist, che saranno utilizzate con la loro controparte sperimentale per lo studio e l'ottimizzazione della cella.

2.1 Cella modello

Poichè i materiali per le celle a bottone sono ancora in fase di sintesi nei nostri laboratori e l'intera SOEC in costruzione, le simulazioni sono state fatte utilizzando una cella modello, da Letteratura. La cella si basa sull'articolo [17], nel quale i ricercatori si occupano sia dell'aspetto sperimentale che di quello modellistico, così come in molti altri articoli. Si tratta di una button cell supportata dal catodo, avente:

- materiale catodico: YSZ/Ni (strato supportante) di spessore $680\ \mu m$, ScSZ/Ni (strato attivo¹) di spessore $15\ \mu m$;
- materiale elettrolitico: ScSZ di spessore $20\ \mu m$;
- materiale anodico : ScSZ/LSM di spessore $15\ \mu m$;

I dati sperimentali per la SOEC modellata sono stati presi da [11] e riportati in fig. 2.1.

¹La differenza tra strato attivo e supportante, oltre che nella composizione, risiede nella differente porosità. Lo strato supportante, che ha appunto funzioni strutturali, ha una porosità maggiore per facilitare la percolazione del reagente verso lo strato attivo

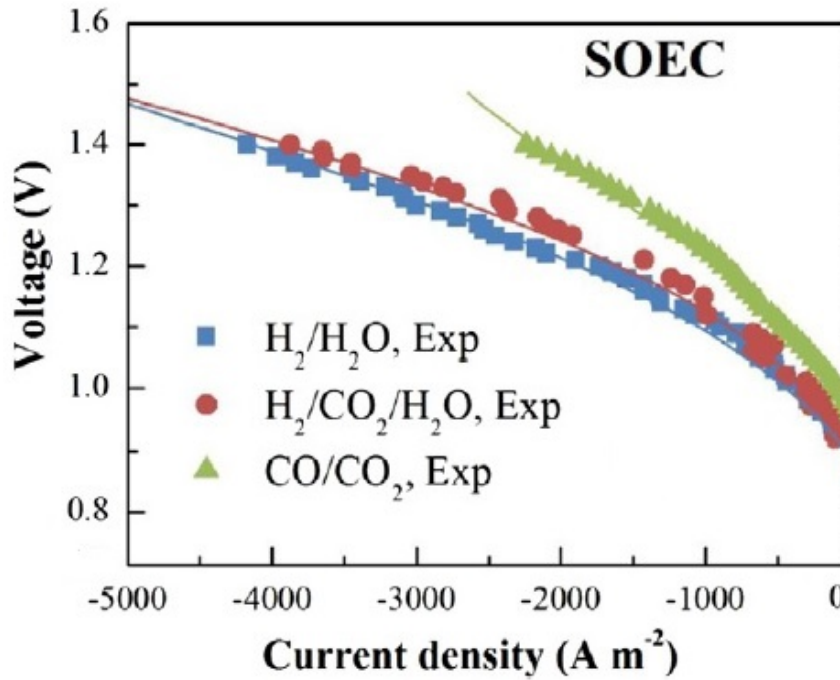
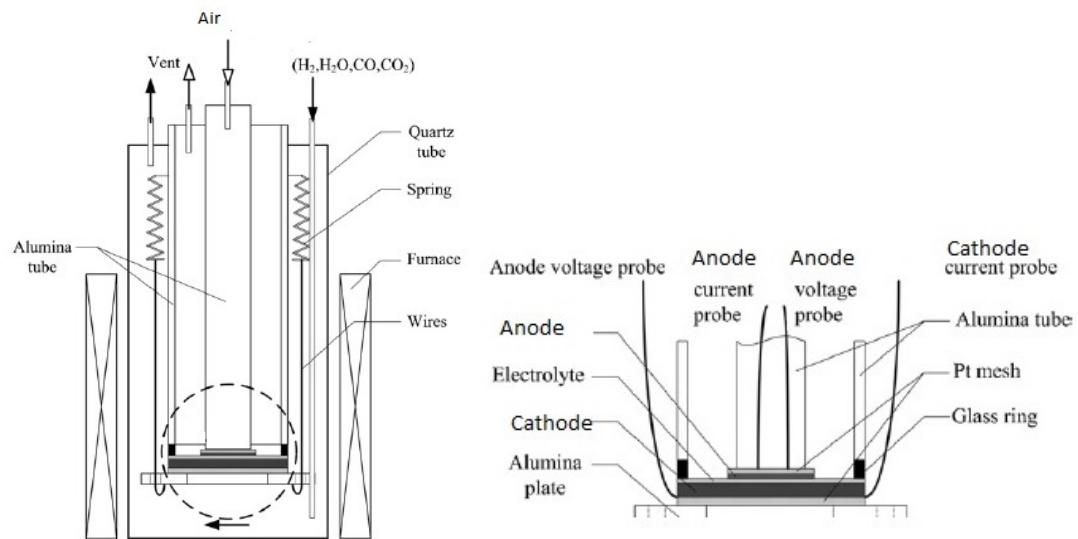


Figura 2.1: Dati sperimentali per la validazione del modello [11]

L'apparecchiatura utilizzata per ottenere i dati sperimentali, e che giustifica la scelta delle equazioni utilizzate nella modellazione, è mostrata in Fig. 2.2.

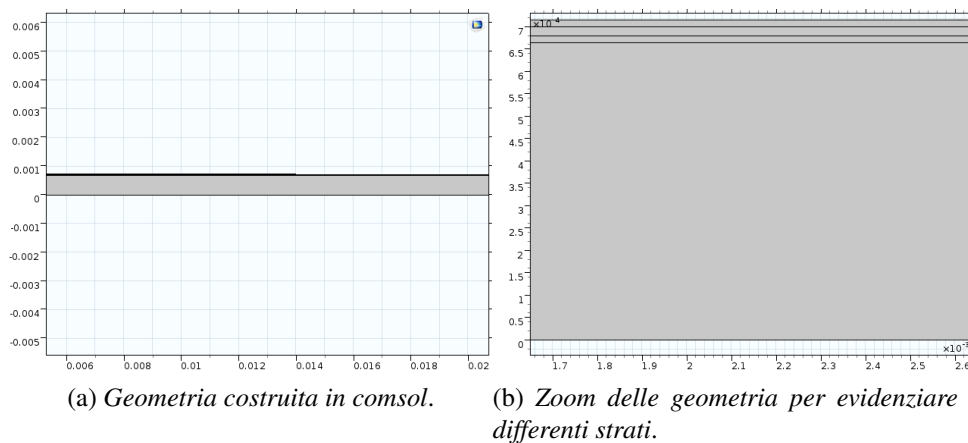
L'apparecchiatura è un tubo concentrico di allumina mantenuto a temperatura costante da una fornace, posto all'interno di un tubo di quarzo. La miscela di gas reagenti viene insufflata attraverso un tubicino laterale nel tubo di quarzo, e raggiungono la rete in platino, e quindi l'elettrodo, per diffusione senza contributo di moti convettivi. I gas lato aria vengono invece introdotti nel tubo centrale ed escono dal tubo esterno. Agli elettrodi sono applicati delle reti metalliche che, oltre a fungere da collettori di corrente, permettono una corretta omogenizzazione della composizione del gas.



(a) Apparecchiatura per la raccolta dati sperimentali.

(b) Dettaglio della collocazione della cella.

Figura 2.2



(a) Geometria costruita in comsol.

(b) Zoom delle geometria per evidenziare i differenti strati.

Figura 2.3

2.2 Geometria e moduli Comsol

2.2.1 Geometria

Data la geometria della button cell, è stato selezionato un dominio 2D assial-simmetrico. La geometria 2D della cella appare costituita da 4 rettangoli, Fig. 2.3 (a), rappresentanti catodo (strato supportante), catodo (strato attivo), elettrolita, anodo, di cui si può vedere lo zoom in fig.2.3 (b). Un'immagine è riportata in Fig. 2.4. Gli elementi costitutivi hanno diametro pari a 2.6 cm (Catodo ed Elettrolita) e 1.3 cm (Anodo)

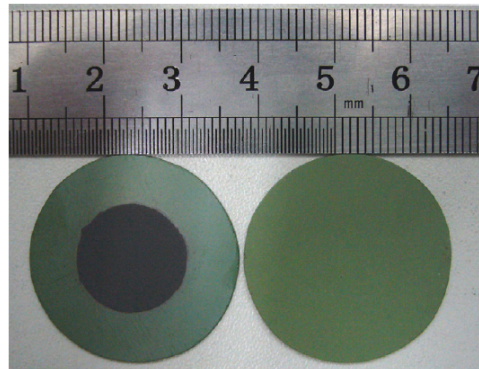


Figura 2.4: Foto della cella utilizzata per la raccolta dei dati sperimentali

2.2.2 Moduli Comsol

Vengono ora presentati i moduli comsol utilizzati nella costruzione del modello, le equazioni nel dettaglio sono nel paragrafo 2.3.

- *Distribuzione di corrente secondaria*: considera di default la sola sovratensione di attivazione, ma con opportune selezioni si può tener conto anche della sovratensione da concentrazione. All'interno di esso è possibile selezionare il dominio *Elettrodo Poroso*, costruito ad hoc da Comsol per tenere conto della conducibilità mista (ionica ed elettrica). Richiede in ingresso:

- conducibilità ionica;
- conducibilità elettrica;
- area del tfb;
- selezione (o inserimento se non presente tra le possibili scelte) della legge per la reazione elettrochimica;
- capacitanza del doppio strato elettrico (per simulazioni dinamiche, come spettro d'impedenza)

Le equazioni risolte in questo modulo sono 2.5 - 2.19

- *Trasporto di specie concentrate*: Il modulo contiene le equazioni rappresentanti i bilanci molari delle specie. Questo modulo viene selezionato quando nessun componente della miscela è presente in quantità tale da considerare solo le sue proprietà di trasporto per l'intera miscela. Tra le opzioni messe a disposizione il modello *Stephan-Maxwell* è stata selezionata per la sua maggior accuratezza, anche se con un costo computazionale più marcato. Richiede in ingresso:

- matrice dei coefficienti di diffusione binari;

- temperatura;
- pesi molecolari delle specie;
- selezione (o inserimento se non presente tra le possibili scelte) dell'equazione di stato per il calcolo della densità;
- velocità
- pressione

Le equazioni risolte dal modulo sono 2.1 - 2.4

- *Legge di Darcy*: Essendo simulati solo domini porosi, la scelta ricadeva su questo o su *Legge di Brinkman*. E' consigliabile usare Darcy per la descrizione di mezzi porosi con basse velocità (come in questo caso in cui è la diffusione a predominare), o Brinkman per regimi di moto di transizione in domini porosi, per poi accoppiarlo agevolmente alle equazioni di Navier-Stokes in caso di presenza di domini liberi. Ciò è impossibile per Darcy dato che l'incognita è la sola pressione e non il campo di moto.

Inoltre il modulo Legge di Darcy ha di default l'accoppiamento per il dominio *Elettrodo Poroso*. Richiede in ingresso:

- densità;
- porosità;
- permeabilità;
- viscosità dinamica;

Le equazioni risolte dal modulo sono 2.20 - 2.23.

Accoppiamento tra modelli fisici

L'accoppiamento tra le varie fisiche viene fatto:

- selezionando per *Trasporto specie concentrate* la velocità e la pressione calcolate da *Legge di Darcy*;
- selezionando per *Legge di Darcy* la densità calcolata da *Trasporto specie concentrate*;
- aggiungendo a *Trasporto specie concentrate* e *Legge di Darcy* il sotto-dominio *Accoppiamento elettrodo poroso* che relaziona la corrente generata/assorbita dalla reazione con la produzione/consumo delle specie;

2.3 Assunzioni, proprietà di trasporto ed equazioni

2.3.1 Assunzioni

Le assunzioni che si fanno per la soluzione delle equazioni presentate di seguito sono:

- il comportamento della miscela viene assunto *ideale*, data l'elevata temperatura nelle simulazioni (>700 °C) e la bassa pressione (atmosferica);
- si considera una distribuzione della temperatura *uniforme*, data la ridotta dimensione della cella, unito alla presenza della fornace. Ciò significa che non è necessario aggiungere un bilancio di energia;
- la distribuzione dei siti attivi (three phase boundary) nel dominio degli elettrodi viene considerata *uniforme*;
- non c'è degradazione nel tempo delle proprietà catalitiche;

2.3.2 Proprietà di trasporto

Per il calcolo delle proprietà di trasporto si è utilizzato il software open-source *Cantera*, utilizzabile tramite Matlab. Così si sono calcolati:

- coefficienti di diffusione binari
- viscosità miscela

Per tutte queste grandezze si sono ottenuti una serie di dati al variare della temperatura, per poi procedere con il fitting ottenendo così delle formule di agevole inserimento in Comsol, riportate in tabella 2.1.

Tabella 2.1: Proprietà di trasporto calcolate tramite cantera

Proprietà	Formula
Viscosità aria	$4.726e - 07 * T^{0.6525}$
Viscosità fuel	$3.416e - 7 * T^{0.7097}$
Dh2h2o	$2.31e - 5 * T^{0.6858}$
Dcoco2	$4.307e - 6 * T^{0.6803}$
Dh2Ar	$2.913e - 5 * T^{0.6585}$
Dh2oAr	$6.05e - 6 * T^{0.7292}$
DcoAr	$6.895e - 6 * T^{0.6682}$
Dco2Ar	$4.685e - 6 * T^{0.6901}$
Keq. h2,o2,h2o	$5.494e99 * T^{-29.89}$
Keq. co,o2,co2	$3.72e112 * T^{-34.11}$

2.3.3 Bilancio di materia

Come riportato nel paragrafo precedente, per il bilancio di materia è stato selezionato il modello *Stephan-Maxwell* 2.2 adatto per miscele gassose in cui le dimensioni molecolari dei componenti differiscono in maniera marcata, e viene quindi tenuto conto dell'effetto di "trascinamento" massivo delle molecole di dimensione più elevata rispetto a quelle più piccole [8]. Questo è particolarmente vero per la miscela H₂O, H₂.

$$\nabla \cdot (\rho w_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_{i,m} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{j}_i = \rho w_i \sum D_{\text{eff}ik} (\nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - w_k) \nabla p]) \quad (2.2)$$

$$D_{\text{eff}ik} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\frac{1}{D_{ik}} + \frac{1}{D_i^{kd}}} + \frac{1}{\frac{1}{D_{ik}} + \frac{1}{D_k^{kd}}} \right) \quad (2.3)$$

$$R_{i,m} = \frac{\nu_{i,m} \dot{v}_{\text{totale}}}{n_m F} \quad (2.4)$$

in cui i simboli hanno i significati seguenti: ρ = densità

w = frazione massiva

\mathbf{u} = campo di moto

\mathbf{j}_i = flusso massivo

$R_{i,m}$ = velocità di produzione/consumo del componente i-esimo relativo alla reazione m-esima

x = frazione molare

p = pressione

D_{eff} = coeff. diffusione efficace binario

D = coeff. diffusione binario

D_k = coeff. diffusione Knudsen

$i_{v,totale}$ = termine consumo/produzione densità di corrente

n_m = numero di elettroni partecipanti alla reazione m-esima

$\nu_{i,m}$ = coefficiente stechiometrico componente i-esimo nella reazione m-esima

F = costante di Faraday.

Il modello di Stephan-Maxwell pur essendo costruito per domini non-porosi, può essere utilizzato nei domini porosi degli elettrodi si definendo il seguente coefficiente di trasporto di materia efficace [1] ottenuto mediando il coefficiente binario, con coefficiente di Knudsen (utilizzato quando il cammino libero medio è minore della dimensione caratteristica del sistema). L'equazione 2.4 rappresenta l'accoppiamento tra le equazioni elettrochimiche e il bilancio di materia, operando al conversione tra elettroni e molecole.

2.3.4 Equazioni di carica elettrica, ionica ed elettrochimica

Elettrolita

Le equazioni che descrivono la distribuzione di corrente nel dominio dell'elettrolita sono:

$$\mathbf{i}_i = \sigma_i \nabla \phi_i \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_i = 0 \quad (2.6)$$

Si tratta della legge di Ohm in forma differenziale, che descrive il movimento delle cariche ioniche sottoposte ad un potenziale, legati dalla conducibilità ionica. Ad essa va accoppiata la 2.6 che rappresenta la legge di conservazione della carica in assenza di sorgenti o consumi di corrente.

Elettrodi porosi

L'elettrodo poroso, materiale a conduzione mista, viene descritto dalla legge di Ohm sia per la carica ionica che elettrica (con le rispettive leggi di conservazione). La presenza di reazione elettrochimica nell'elettrodo implica che la legge di conservazione avrà anche termine di produzione/consumo dovuto alla reazione; sarà descritto dall'eq (2.14), ovvero la Butler-Volmer in forma estesa, che tiene conto anche della sovratensione da concentrazione. I termini di produzione e consumo di corrente avranno segno dipendente dall'elettrodo che si sta considerando:

- catodo: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^-$, di consumo per la corrente elettrica e di produzione per la corrente ionica;
- anodo: $\text{O}_2^- \longrightarrow \text{O}_2 + \text{e}^-$, consumo di carica ionica e produzione di corrente elettrica;

Le equazioni da 2.7 a 2.11 sono risolte in entrambi gli elettrodi e per i_{loc} si considera ovviamente $i_{loc,cat}$ come corrente generata al catodo, e analogamente $i_{loc,an}$ per l'anodo.

$$\mathbf{i}_e = \sigma_e \nabla \phi_e \quad (2.7)$$

$$\mathbf{i}_i = \sigma_i \nabla \phi_i \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_e = -i_{tot} \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_i = +i_{tot} \quad (2.10)$$

$$i_{tot} = A_{tpb} i_{loc} \quad (2.11)$$

$$i_{loc,cat} = i_0 \left(\frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2}^{in}} \exp^{\frac{a_a F \eta}{RT}} - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^{in}} \exp^{\frac{a_c F \eta}{RT}} \right) \quad (2.12)$$

$$i_{0,cat} = \beta_{cat} RT \frac{(p_{rid}/p_{in}^{rid}) \exp^{\frac{-E_a}{RT}} ((p_{o_2}^{cat})^{0.133})}{3/F} \quad (2.13)$$

$$i_{loc,an} = i_0 \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{in}} \exp^{\frac{a_a F \eta}{RT}} - \exp^{\frac{a_c F \eta}{RT}} \right) \quad (2.14)$$

$$i_{0,an} = \beta_{an} RT \frac{(p_{rid}/p_{in}^{rid}) \exp^{\frac{-E_a}{RT}} ((p_{o_2}^{an})^{0.133})}{3/F} \quad (2.15)$$

$$p_{\text{O}_2^{cat}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2}^{eq}} \text{per miscela H}_2/\text{H}_2\text{O} \quad (2.16)$$

$$p_{\text{O}_2^{cat}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} K_{\text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2}^{eq}} \text{per miscela CO/CO}_2 \quad (2.17)$$

$$\eta = \phi_e - \phi_i - OCV \quad (2.18)$$

$$OCV = E_0^{std} - \log\left(\frac{p_{h_2} p_{o_2}}{p_{h_2o}}\right) \quad (2.19)$$

in cui i simboli significano:

ϕ_i = potenziale ionico

ϕ_e = potenziale elettronico

i_e = densità di corrente elettronica

i_i = densità di corrente ionica

i_{tot} = termine consumo/produzione corrente per la reazione m-esima su tutto il dominio

i_{loc} = termine consumo/produzione corrente reazione sul singolo sito attivo

A_{tpb} = area specifica tpb

i_0 = densità di corrente di scambio ²

η = sovratensione

OCV = potenziale a circuito aperto

β = fattore pre-esponenziale densità corrente di scambio

α = coefficiente di scambio B-V

p_{rid} = pressione parziale specie ridotta

p_{in}^{rid} = idem, iniziale

$p_{O_2}^{an}$ = pressione parziale O₂ comparto anodico E_a = energia di attivazione per densità di scambio

$C_R = \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{in}}$ $C_O = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^{in}}$

2.3.5 Bilancio di quantità di moto ed equazione di continuità

In letteratura (e in questa tesi) sono spesso presentati modelli che descrivono il solo dispositivo elettrochimico senza considerare l'intera apparecchiatura o comunque lo spazio in prossimità della cella. Dato che all'interno degli elettrodi i moti sono di tipo diffuso, con una componente convettiva irrisoria, si può ignorare la fluidodinamica dettagliata e alleggerire così il costo computazionale. Si ritiene però necessario l'inserimento nel modello di una forma minima di fluidodinamica accoppiata all'equazione di continuità, in quanto le reazioni elettrochimiche che avvengono dei due scompartimenti non sono conservative nella massa.

Infatti all'interno del catodo una mole di H₂O (18g/mol) viene convertita in una mole di H₂ (2g/mol), così come nell'anodo si ha produzione netta di O₂ convertito dallo ione O₂²⁻ che attraversa lo strato elettrolitico, con effetti sulla densità e quindi sulla pressione all'interno dei due scompartimenti.

Come modello fluidodinamico è stata selezionata la legge di Darcy (accoppiata all'eq. di continuità):

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_m \quad (2.20)$$

$$\mathbf{u} = \frac{\kappa}{\mu} \nabla p \quad (2.21)$$

Dove Q_m è termine di produzione e consumo netto di massa a cui si faceva riferimento che,

²Parametro dell'equazione B-V che rappresenta la corrente all'interfaccia dell'elettrodo in condizioni di equilibrio)

secondo la legge di Faraday si calcola come:

$$Q_m = \sum_m \sum_i R_{i,m} P M_i \quad (2.22)$$

$$R_{i,m} = \frac{\nu_{i,m} \dot{v}_{v,totale}}{n_m F} \quad (2.23)$$

Condizioni al contorno

In tabella 2.2 sono riportate le condizioni al contorno applicate alle interfacce dei domini. Dove i pedici rappresentano

- fc la camera di ingresso della miscela ossidata;
- $fuel_c$ lo strato catodico supportante
- $fuel_{ac}$ lo strato catodico attivo
- $elec$ lo strato elettrolitico
- air lo strato anodico
- ac la camera di uscita dell'aria

Tabella 2.2: Condizioni al contorno applicate al modello

Contorno	Carica ionica	Carica elettrica	Bilancio di materia	Bilancio di quantità di moto
$\partial\Omega_{fuel_s/fc}$	Isolamento	0	x_{fuel}	P
$\partial\Omega_{fuel_{ac}/fuel_s}$	Continuità	Continuità	Continuità	Continuità
$\partial\Omega_{elec/fuel_{ac}}$	Continuità	Isolamento	Isolamento	Isolamento
$\partial\Omega_{air/elec}$	Continuità	Continuità	Isolamento	Isolamento
$\partial\Omega_{ac/air}$	Isolamento	V_{cell}	x_{air}	P

Per lo studio nel dominio delle frequenze la condizione al contorno $\partial\Omega_{ac/air}$ della carica elettrica leggermente aggiungendo la perturbazione:

$$V = V_{cell} + \Delta V \exp(-i\omega t) \quad (2.24)$$

dove ΔV (= 10mV, tipicamente) è la perturbazione applicata e ω la frequenza.

2.4 Mesh ed algoritmo risolutore

Per la costruzione della mesh sono stati utilizzati elementi a parallelepipedo per tutti e 4 i domini, applicando alla distribuzione degli elementi una crescita geometrica in modo da rendere più fitti gli elementi nelle zone di interfaccia tra i diversi domini.

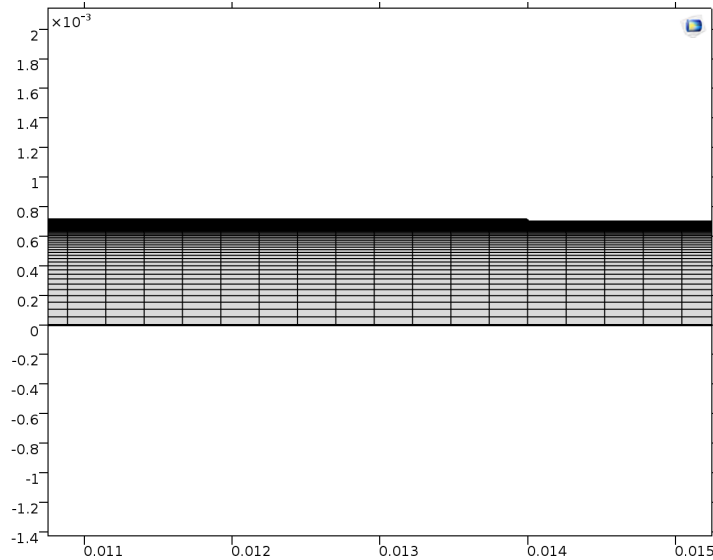


Figura 2.5: Dettaglio della mesh utilizzata per la discretizzazione il dominio

Come algoritmo risolutore si è mantenuto il metodo MPUS di default.

Curva di polarizzazione

Per ottenere le curve di polarizzazione del Cap.3 tramite utilizzo di uno *studio stazionario*, è stato fatto variare il potenziale ottenendo il valore della corrente circolante tramite posizionamento dell'oggetto "sonda", opzione di comsol che opera una media della grandezza che si vuole monitorare su domini, interfacce o punti. In questo caso è stata selezionata l'interfaccia catodo-elettrolita misurando la corrente ionica passante attraverso essa.

Diagramma di Nyquist

Per quanto riguarda il diagramma di Nyquist, si definisce la variabile "impedenza" (come da definizione = rapporto tra potenziale e corrente) che memorizza i valori calcolati. Uno studio stazionario viene accoppiato ad uno studio operante nel dominio delle frequenze che permette di simulare un disturbo sinusoidale applicato alla variabile in ingresso, in questo caso il potenziale, che viene perturbato con un'ampiezza di 10 mV attorno al valore stazionario. Ciò viene fatto in uno spettro che va da 1 Hz a 100 MHz.

Capitolo 3

Curva di polarizzazione

In questo capitolo si illustra la calibrazione del modello stazionario, e successivamente una serie di analisi parametriche riguardanti condizioni operative, proprietà dei materiali e parametri costruttivi della cella. I risultati qui ottenuti avranno senso per il modello della cella che viene presa come riferimento, e non si devono considerare di carattere generale.

3.1 Fitting dati sperimentali e analisi della sovratensione

3.1.1 Fitting dati sperimentali

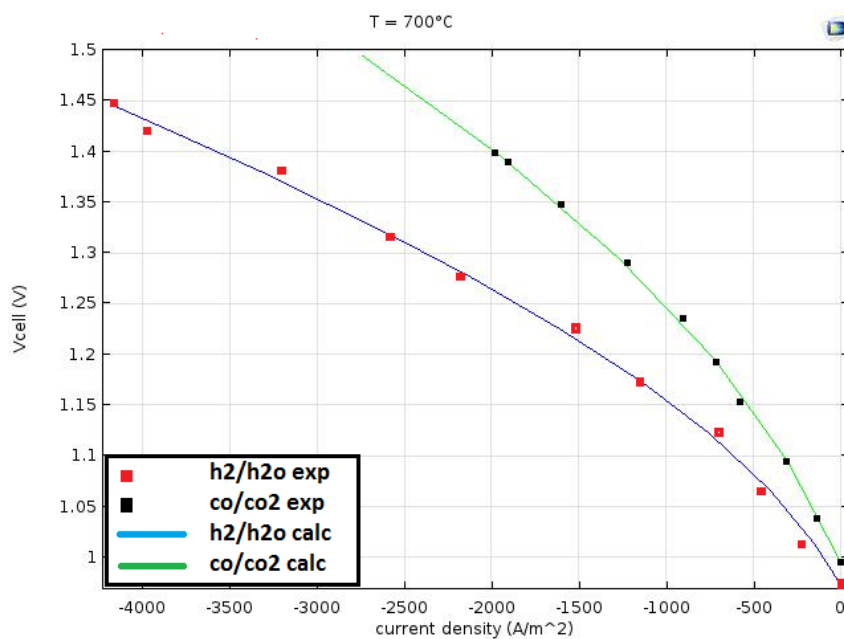


Figura 3.1: Fitting dei dati sperimentali

Tabella 3.1: Parametri in ingresso per il base case

Parametro	Valore
Temperatura	973K
composizione $H_2/H_2O/Ar$	0.167/0.167/0.666
composizione $CO/CO_2/Ar$	0.167/0.167/0.666
Porosità catodo	0.335
Porosità anodo	0.335
Tortuosità catodo	2.5
Tortuosità anodo	2.5
Raggio medio del poro	0.5 μm
Area attiva specifica	3E51/m
Conducibilità	3.34e ^{-10300/T}
Conducibilità SzSZ	6.984e ^{9681/T}
Conducibilità LSM	(4.2E7/T)e ^{-1150/T}
Conducibilità Ni	3.27E6 - 1065T
Conducibilità ionica equivalente elettrolita	0.002T - 1.4483

Tabella 3.2: Parametri di fitting per la miscela H_2-H_2O

Parametro	Stime	Valore ottimizzato
β_c	5E11	6.87E11
β_a	4E10	7.24E10
α_{air}	0.6	0.77
α_c	0.5	0.615

In fig. 3.1 è riportato il risultato del fitting per le curve rappresentanti le miscele H_2/H_2O e CO/CO_2 . Dalle curve di polarizzazione, ricordando il principio per cui si ha una maggior efficienza della cella i cui punti di lavoro sono più in basso, è evidente come sia più semplice ottenere l'elettrolisi dell' H_2O rispetto a quella della CO_2 .

I valori riportati in tabella 3.2 e 3.3 come stime non sono i primi provati in assoluto, ma il risultato di precedenti tentativi di fitting non andati a buon fine, questi hanno permesso di individuare dei valori iniziali sensati per arrivare a convergenza. Si nota come il fattore pre-esponenziale relativo alla cinetica della reazione di formazione dell'ossigeno, sia un ordine di grandezza minore rispetto a quella dell'idrogeno, in concordanza con la letteratura che riporta la reazione dell'ossigeno come la più lenta. I risultati mostrano un fitting dei dati soddisfacente, che permette quindi di procedere con una serie di analisi parametriche sulle condizioni operative, come T di esercizio e composizione e di natura costruttiva, come lo spessore dei differenti

Tabella 3.3: Parametri di fitting per la miscela CO-CO₂

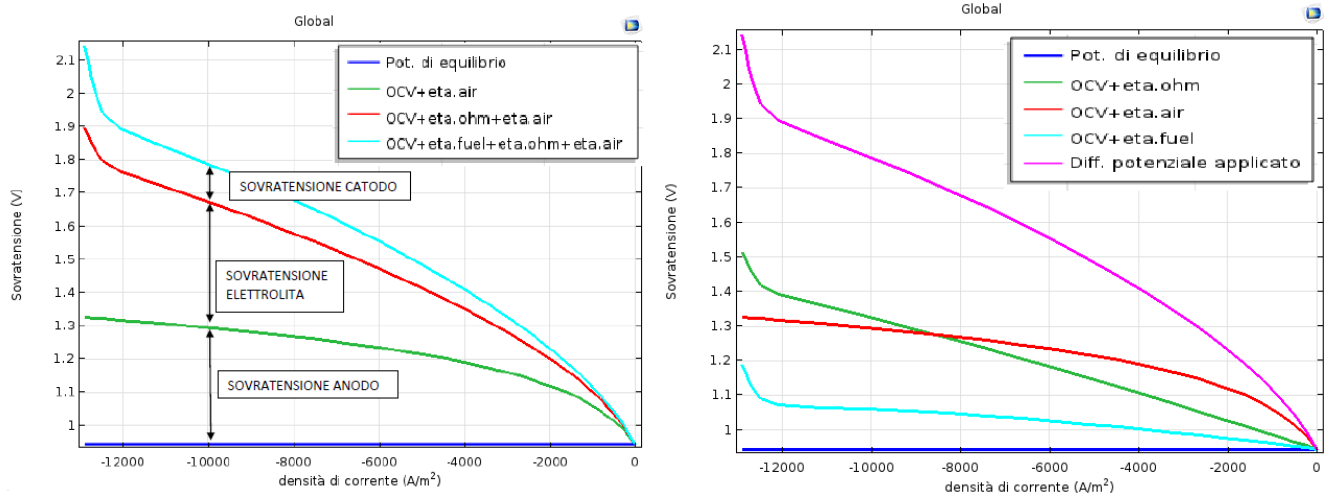
Parametro	Stime	Valore ottimizzato
β_{CO}	$5E10$	$3.87E10$
β_a	$6E10$	$8.56E10$
α_{air}	0.7	0.8
α_{CO/CO_2}	0.4	0.2

elettrodi. Le analisi dei paragrafi successivi utilizzano la sola miscela H₂/H₂O, ma i risultati possono essere estesi anche alla miscela CO/CO₂.

3.1.2 Analisi della sovratensione e potenza assorbita

Prima di tutto è però possibile scomporre la sovratensione totale nelle tre sovratensioni dovute ad ogni singolo strato, così da vedere quale di queste partecipa maggiormente alle dissipazioni totali. Infatti la curva di polarizzazione è la somma delle sovratensioni del catodo, elettrolita e anodo. Questo lo si può vedere in figura 3.2 (b) dove si nota come sia la sovratensione dell'anodo (curva verde) a causare la non linearità a basse densità di corrente, ovvero la sovratensione di attivazione della reazione di formazione dell'ossigeno, che è infatti la più lenta. La sovratensione elettrolitica (curva rossa) ha invece il classico tratto lineare, in quanto regolata dalla legge di Ohm, mentre la sovratensione del catodo si dimostra piuttosto influente, salvo poi causare la non linearità ad alte densità di corrente individuare dalla sovratensione di concentrazione, a causa del maggior spessore dell'elettrodo in questione. È quindi possibile per ogni densità di corrente quantificare la sovratensione dovuta ad ogni singolo strato, ed agire di conseguenza, se possibile, ottimizzando.

Un'altro tipico grafico è l'accoppiamento della curva di polarizzazione con la densità di potenza assorbita dalla cella, riportato in 3.3. La densità potenza assorbita è uguale $P = Vi$, l'andamento del potenziale con i suoi regimi si riflette quindi sulla potenza, con l'ingresso nella sovratensione da concentrazione che determina un'improvviso aumento della potenza assorbita dall'apparecchiatura.



(a) Sovratensioni sommate progressivamente fino ad ottenere la sovratensione totale. (b) Sovratensioni dei differenti strati presi singolarmente, rispetto alla sovratensione totale.

Figura 3.2

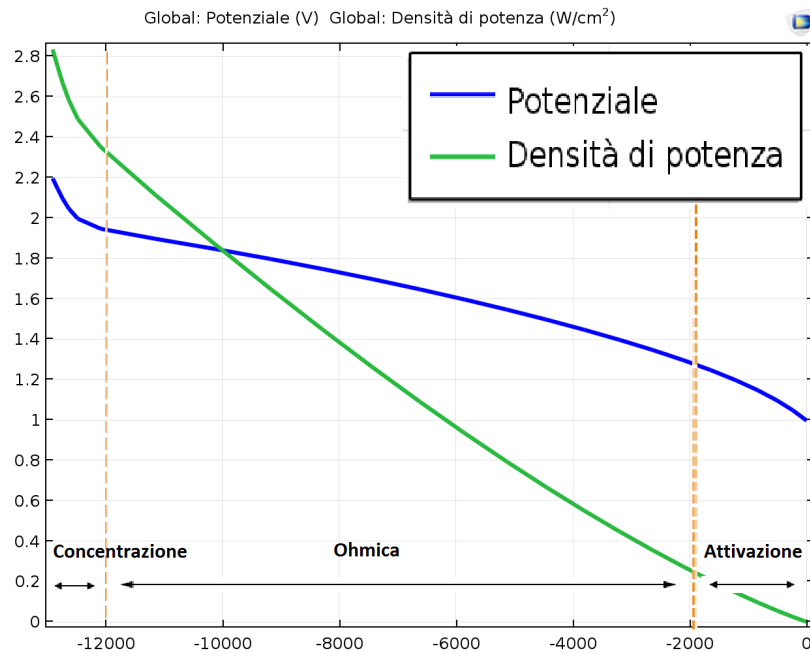


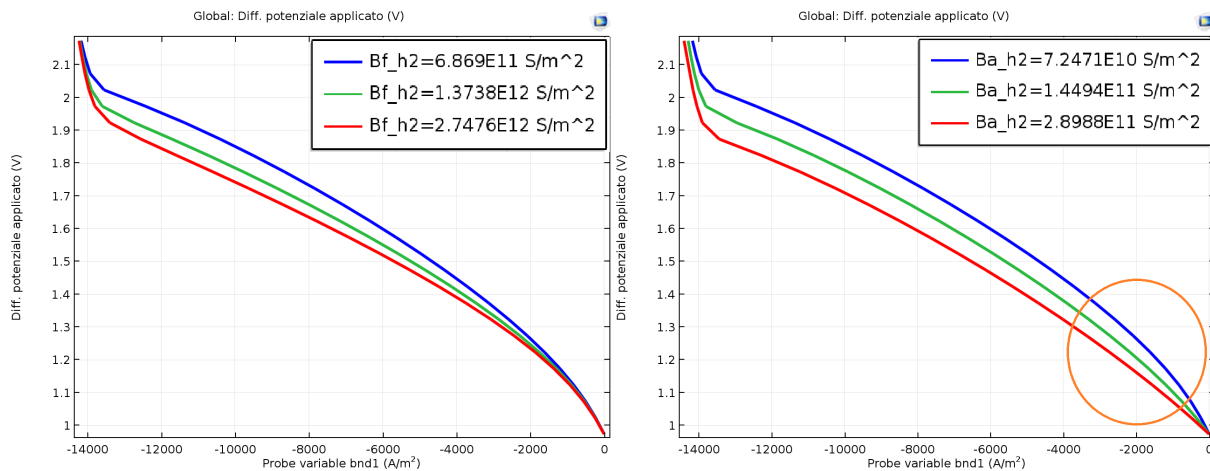
Figura 3.3: Curva di polarizzazione e densità di potenza assorbita per il base case

3.2 Analisi Parametriche

3.2.1 Parametri cinetici

. In figura 3.4 riporta l'analisi sui fattori pre-esponenziali β della corrente di scambio per entrambe le reazioni, che vengono arbitrariamente variati per verificarne il loro effetto.

La figura 3.4(a) mostra come un aumento del parametro cinetico β al catodo abbia un basso



(a) Analisi parametrica sul fattore pre-esponenziale della reazione al catodo. (b) Analisi parametrica sul fattore pre-esponenziale della reazione all'anodo.

Figura 3.4

effetto sulle basse densità di corrente, migliorando l'efficienza mano a mano che la corrente circolante aumenta in intensità, anche se una più alta velocità di reazione causa la sovratensione di concentrazione in condizioni leggermente più basse rispetto al base case. Effetto più interessante si ha per la figura 3.4(b), in cui si vede come un aumento di β riduca la non-linearità associata con la lentezza della reazione all'anodo, migliorando le performance della cella a basse densità di corrente.

3.2.2 Proprietà dei materiali

Per proprietà dei materiali si intende sia la microstruttura (porosità, tortuosità), sia le conducibilità elettriche e ioniche. L'incremento più marcato sulle performance della cella si ha aumentando la conducibilità dell'elettrolita (fig.3.6), così come accade per la conducibilità del materiale supportante catodico (YSZ) e attivo catodico e anodico (ScSZ), anche se in misura minore (fig. 3.5). Aumentare la conducibilità ionica significa ridurre l'ostacolo corrispondente alla sovratensione ohmica, riducendo di fatto la pendenza della retta corrispondente ad essa.

La microstruttura va invece a interferire con la diffusione dei gas all'interno degli elettrodi, i cui fenomeni cominciano ad avere importanza a medio-alte densità di corrente.

Per cui andando ad aumentare la porosità e diminuire la tortuosità, si assisterà ad un miglioramento delle prestazioni della cella proprio in questa zona, in quanto i gas anche in condizioni di reazione elettrochimica "affamata" riescono a raggiungere con più facilità i siti attivi (fig. 3.7). In modalità soec all'anodo (elettrodo ad aria) non vi è trasporto di materia di reagenti verso i siti attivi, che unito al basso spessore relativo dello strato rende poco utile un'analisi parametrica sulla microstruttura di questo strato.

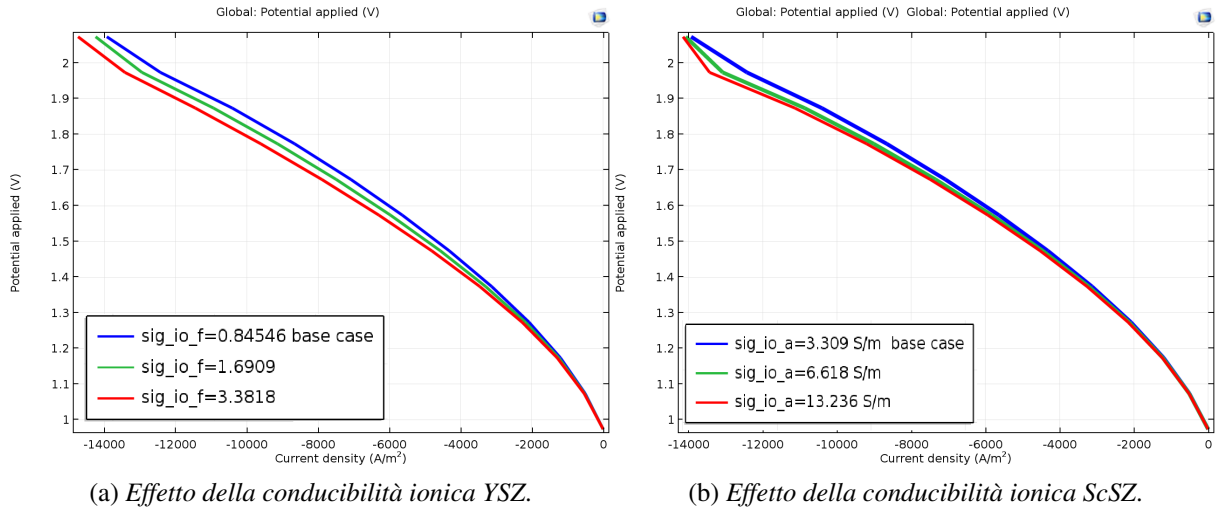


Figura 3.5: Analisi parametrica sulla conducibilità dei due conduttori ionici usati nella costruzione della cella

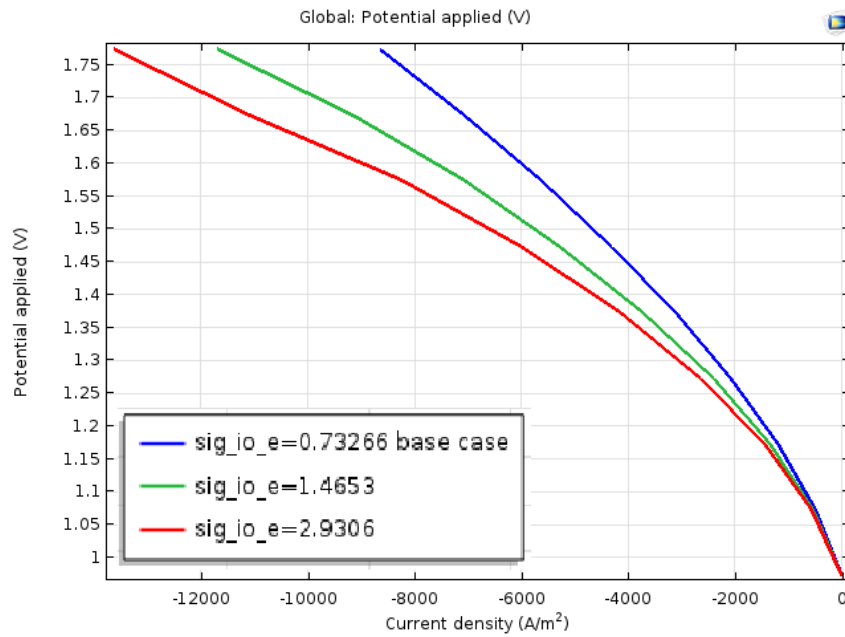


Figura 3.6: Effetto della conducibilità dell'elettrolita

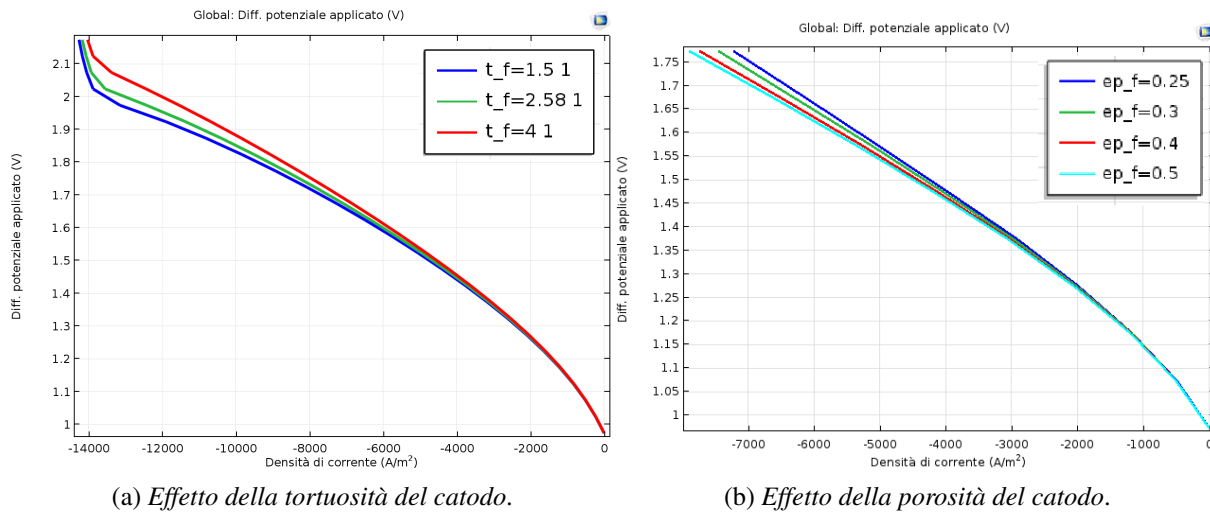


Figura 3.7: Analisi parametrica sulla microstruttura del catodo

3.2.3 Spessore dei differenti strati

Come primo passo è bene verificare che la configurazione avente come strato supportante l'elettrodo del combustibile sia effettivamente la più efficace (fig. 3.8).

Per lo studio sono stati simulati i seguenti casi:

- catodo supportante: catodo $500 \mu m$, elettrolita $50 \mu m$, anodo $50 \mu m$;
- elettrolita supportante: catodo $50 \mu m$, elettrolita $500 \mu m$, anodo $50 \mu m$;
- anodo supportante : catodo $50 \mu m$, elettrolita $50 \mu m$, anodo $500 \mu m$;

I risultati della simulazione mostrano che:

- la cella avente elettrolita come strato supportante sia da scartare a causa dell'elevata sovratensione ohmica generata dall'elevato spessore;
- la cella con l'elettrodo del combustibile come strato supportante (standard) appare effettivamente più performante, anche se la sovratensione da concentrazione si manifesta a densità di corrente più basse;

risulta quindi conveniente mantenere il base case (catodo come strato supportante) come configurazione ottimale, e sarà mantenuto come riferimento nelle successive analisi.

Spessore anodo

Variando lo spessore dell'anodo (fig. 3.9), oltre ad un generale aumento delle performance, si ha che al suo aumentare si perde la non-linearità che caratterizza le basse densità di corrente, ovvero la caratteristica associata alla sovratensione di attivazione causata dalla maggior lentezza

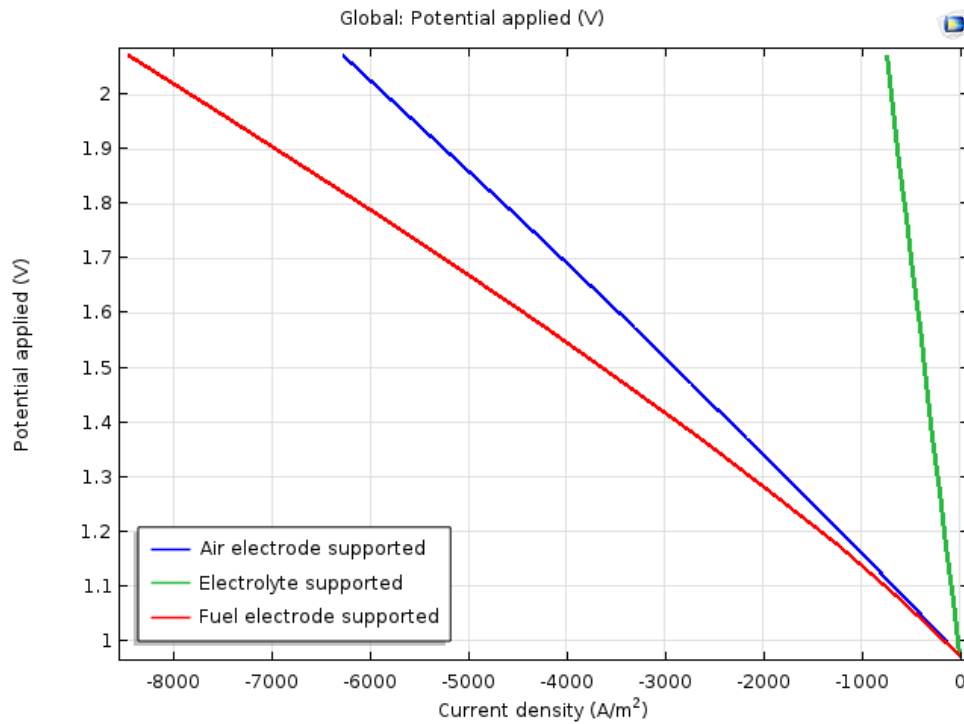


Figura 3.8: Analisi delle performance al variare dello strato supportante

della reazione di formazione dell'ossigeno.

Scomponendo la sovratensione totale (fig. 3.10) si nota come la sovratensione dell'anodo perda la non-linearità man mano che lo strato aumenta di spessore, questo grazie all'aumento dell'area attiva che, con l'aumento di volume (per il parametro in ingresso si parla di area specifica) compensa la lentezza della reazione a bassi valori di densità di corrente.

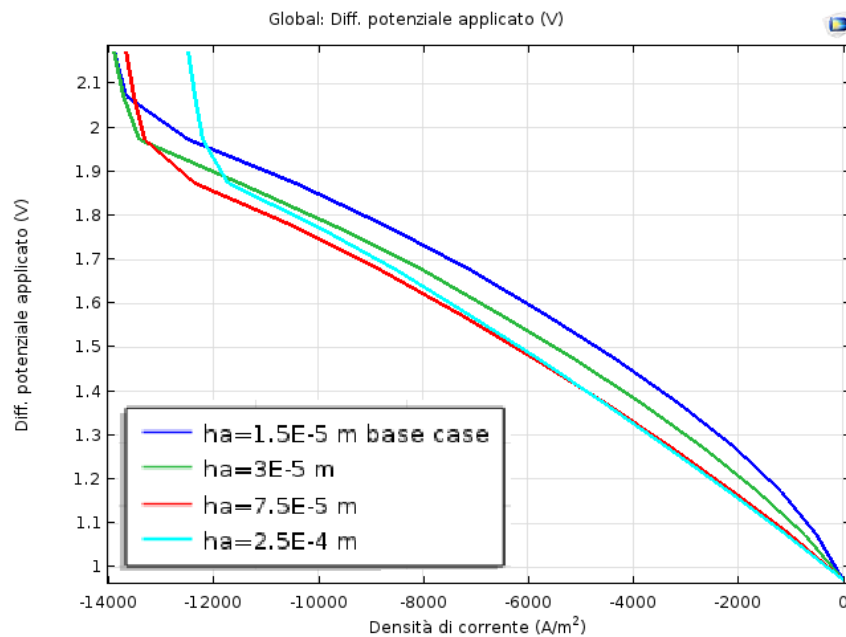


Figura 3.9: Effetto della variazione dello spessore anodico

Spessore catodo

L'analisi dello spessore del catodo (fig. 3.12) mostra un miglioramento continuo dell'efficienza della cella all'aumentare dello spessore catodico, per poi, a differenza degli altri casi, entrare nel regime di sovratensione da concentrazione quando si raggiunge lo spessore del base case ($680 \mu\text{m}$) a 14000 A/m^2 . Il miglioramento delle prestazioni è dovuto all'aumento dell'area attiva, termine di sostanziale importanza per determinare la corrente su base volumetrica sviluppata dalla reazione elettrochimica. Aumentando lo spessore però cresce la difficoltà dei gas reagenti nel raggiungere il sito di reazione, collocato vicino all'interfaccia catodo-anodo come si vede dal profilo della frazione molare di H_2O in fig. 3.11 che mostra un gradiente causato dal consumo di H_2O nella zona sopracitata.

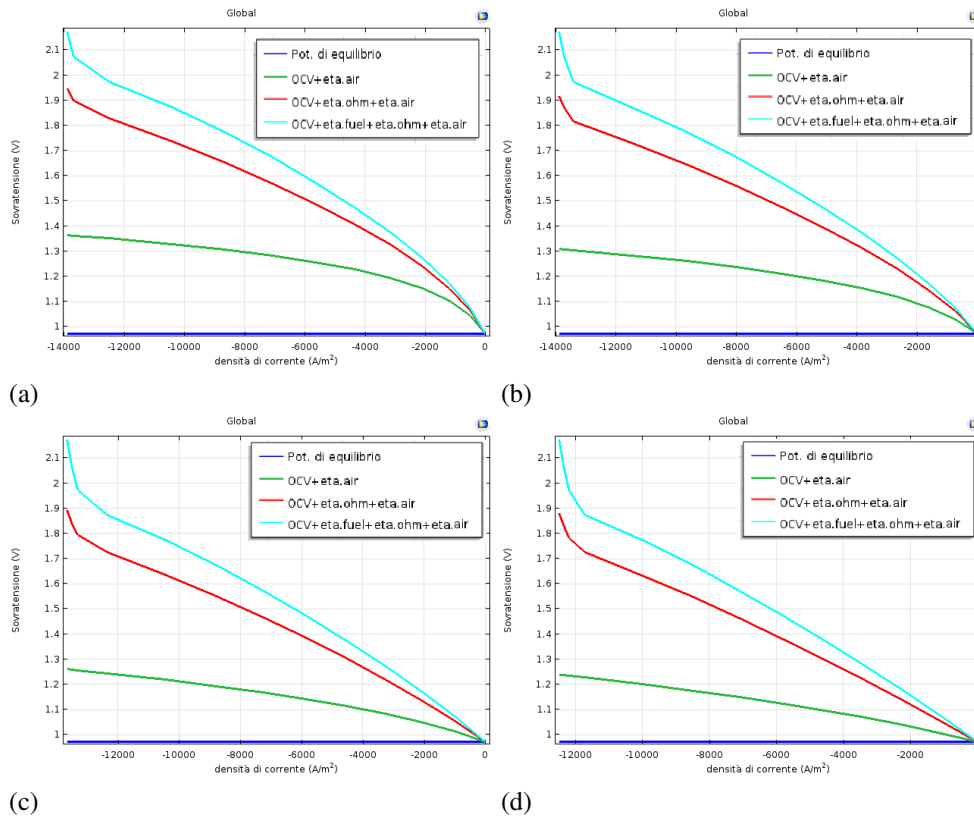


Figura 3.10: Sovratensioni scomposte per l'analisi parametrica dello strato catodico: (a) $15 \mu m$, (b) $30 \mu m$, (c) $75 \mu m$, (d) $250 \mu m$

Spessore elettrolita

L'analisi dello spessore elettrolitico da dei risultati facilmente estrapolabili dallo studio del miglior strato supportante, ma sono comunque aggiunti per completezza. In fig. 3.13 appare chiaro come un aumento dello spessore elettrolitico causi una maggior resistenza (e quindi sovratensione ohmica) che va ad influire negativamente nelle prestazioni finali della cella. È quindi consigliabile tenere lo strato elettrolitico il più sottile possibile per evitare l'insorgere di sovratensioni troppo alte.

3.2.4 Condizioni operative

Temperatura

L'abbassarsi della curva di polarizzazione mostra come l'aumento della temperatura ha effetti positivi sulle proprietà di trasporto, elettriche e cinetiche (fig. 3.14(a)). L'effetto della temperatura si nota soprattutto a basse densità di corrente, con la curva a 1023 K (rossa) che presenta una minor non-linearità rispetto alle curve a temperatura più bassa. In altre parole l'incremento di temperatura riduce la sovratensione associata alla reazione di formazione all'anodo di formazione dell'ossigeno, rendendo la cella più efficiente. L'aumento della temperatura però

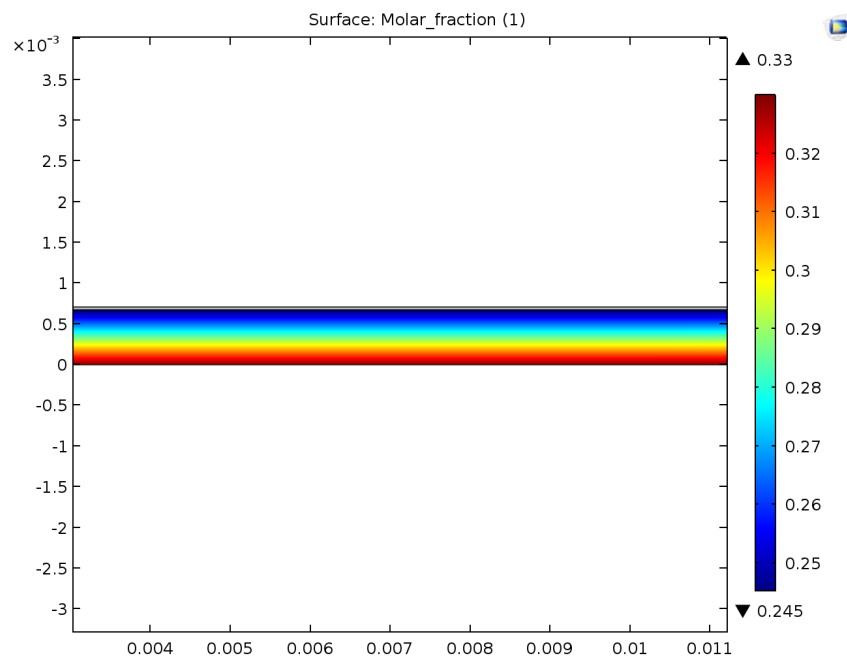
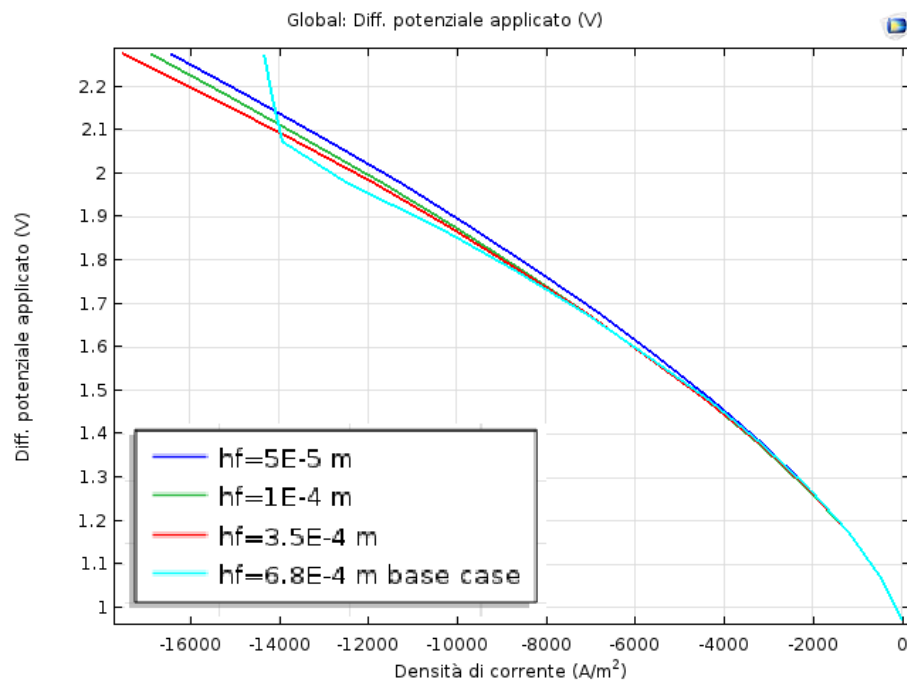
Figura 3.11: Profilo della frazione molare di H_2O 

Figura 3.12: Effetto dello spessore dell'elettrodo del combustibile

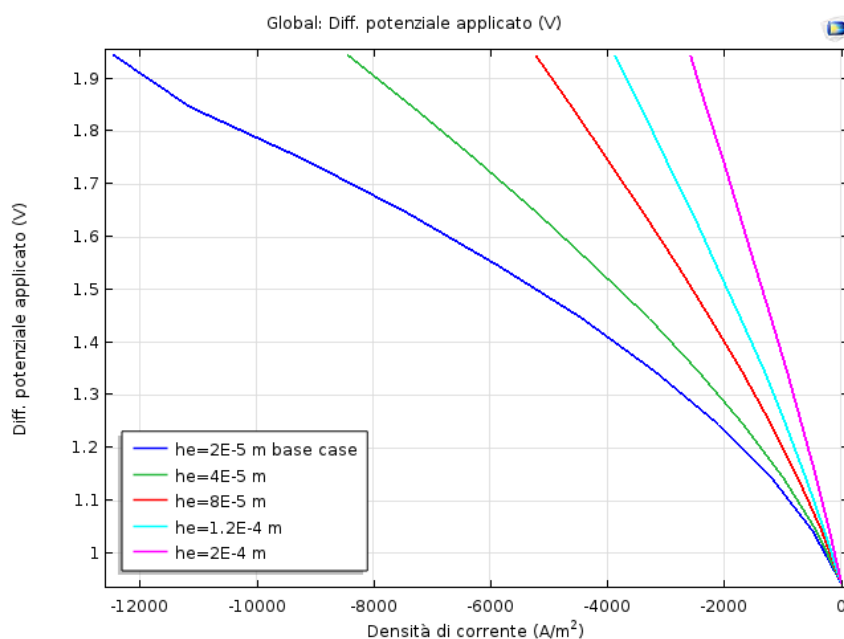
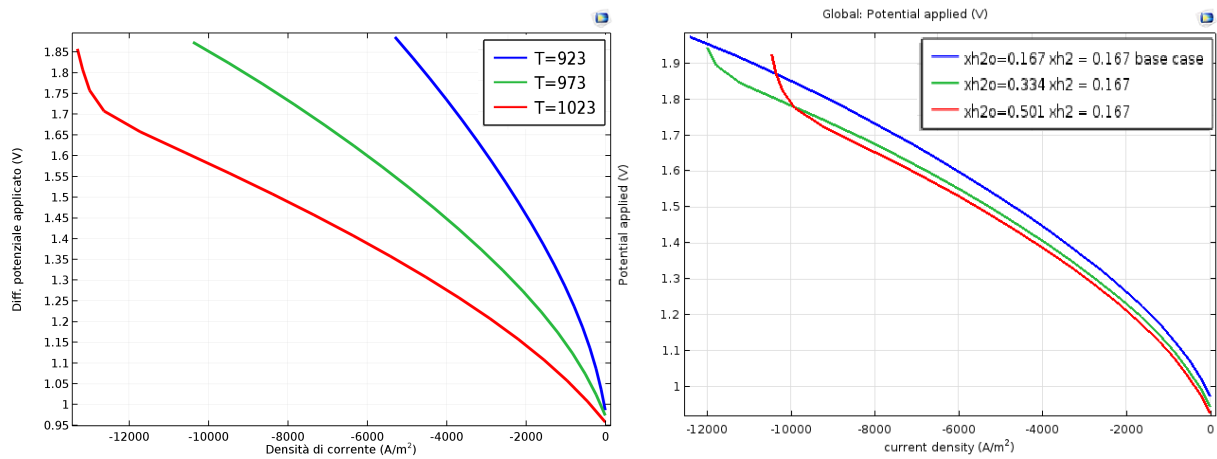


Figura 3.13: Effetto dello spessore dello strato elettrolitico

incrementa abbastanza la velocità della reazione elettrochimica da causare la sovratensione di concentrazione a densità di corrente più basse, causando cioè prima il gradiente di composizione associato al lento trasporto di materia rispetto alla velocità di consumo dei reagenti.

Frazione molare H₂O

Aumentando la quantità di H₂O all'ingresso della cella, si ha un miglioramento delle performance, ma anche in questo caso, come per la temperatura, l'effetto positivo causa una spinta troppo marcata sulla reazione elettrochimica, con l'instaurarsi del gradiente di concentrazione critico, e di riflesso della sovratensione, a densità di corrente più basse (fig. 3.14(b)). Va inoltre notato come con la concentrazione si modifichi l'OCV, portandolo a valori più alti all'aumentare della frazione di H₂O, e come questo influenzi positivamente la performance globale.



(a) Effetto della temperatura sulla performance della cella. (b) Effetto della composizione sulla performance della cella.

Figura 3.14: Analisi parametrica sulle condizioni operative

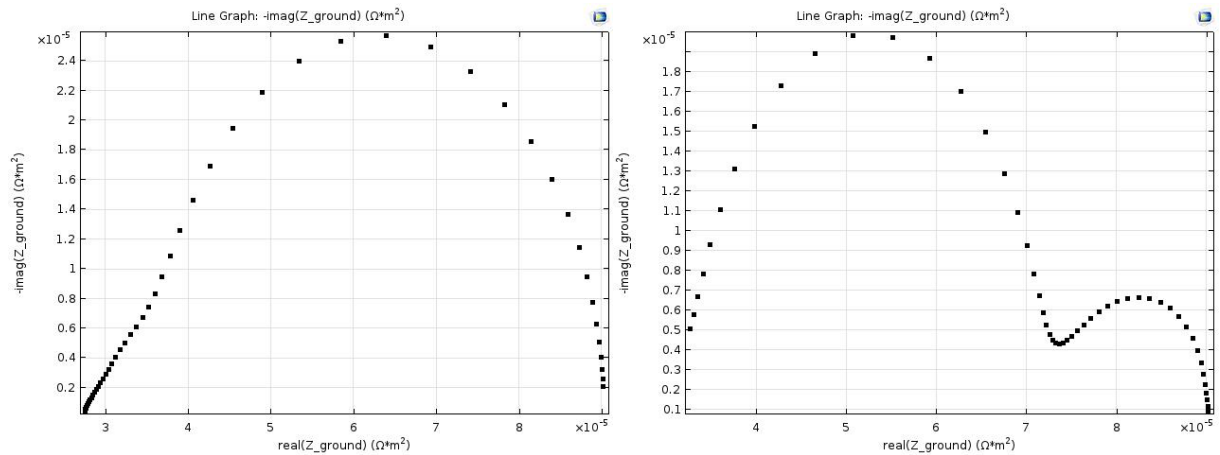
Capitolo 4

Spettroscopia di impedenza

In questo capitolo sono illustrate una serie di analisi parametriche sul diagramma di Nyquist. Il modello non è stato validato con dati sperimentali, ma darà comunque informazioni di tipo qualitativo sulle resistenze che i differenti fenomeni offrono all'intero processo. A differenza dell'analisi sulla curva di polarizzazione che, pur molto utile per il confronto tra due differenti configurazioni, non permette sempre un agevole collegamento tra causa-effetto nel miglioramento delle caratteristiche della cella dopo la modifica di un parametro, lo spettro d'impedenza permette una miglior comprensione su quali sono i fenomeni che si stanno effettivamente influenzando ad esempio variando T, conducibilità ionica etc..

4.1 Spettro d'impedenza della cella

Il primo passo è ottenere un caso di riferimento, per la cui simulazione è necessario l'inserimento della costante del doppio strato capacitivo per i due elettrodi e del valore del disturbo perturbativo. Per la costante capacitiva si è fatto riferimento a valori di letteratura [9] con $C_{dl} = 27F/m^2$ per entrambi gli elettrodi. Il risultato ottenuto è riportato in fig.4.1(a), e mostra un unico arco che si unisce ad una retta alle alte frequenze. Questo renderebbe di difficile discriminazione i fenomeni che vengono influenzati dalle alte e dalle basse frequenze, possibile da aggirare imponendo arbitrariamente una delle due costanti di 1-2 ordini di grandezza più bassa rispetto all'altra. Questo permette di separare in due archi lo spettro e procedere con l'assegnare ai diversi fenomeni i rispettivi tempi caratteristici [4]. Il risultato è riportato in fig. 4.1(b). Questo costituisce il base case vero e proprio su cui si applica una serie di analisi parametriche di parametri costruttivi, cinetici e dei materiali. Attraverso queste analisi sarà possibile assegnare i diversi fenomeni agli archi dello spettro.



(a) Caso base per lo spettro d'impedenza, con stesso valore della costante del doppio strato capacitivo per i due elettrodi, pari a $C_{dl} = 27 F/m^2$. (b) Caso base per lo spettro d'impedenza, con valore diverso della costante del doppio strato capacitivo per i due elettrodi, pari a $C_{dl,cat} = 0.27 F/m^2$.

Figura 4.1

4.1.1 Discriminazione degli archi

Voltaggio - coefficiente diffusione H₂O

La figura 4.2(a) mostra come varia lo spettro d'impedenza al variare del potenziale applicato, e di riflesso quindi della corrente circolante. Portando la cella dall' OCV (0.97 V) a 1.2 V l'unico arco che viene modificato è quello relativo alle alte frequenze, mentre quello reattivo alle basse frequenze non viene minimamente modificato se non per una sovrapposizione dovuta all'allargamento dell'arco di sinistra. Questo permette di operare una prima discriminazione collegando il primo arco al passaggio di corrente attraverso la cella, ovvero ai fenomeni elettrochimici (sovratensione di attivazione), e almeno in prima ipotesi assegnare il secondo arco ai fenomeni diffusivi. Fatto confermato dalla fig.4.2(b), in cui il coefficiente di diffusione dell'H₂O viene arbitrariamente aumentato di 100 volte. Dall'allargamento della campana delle alte frequenze, assegnata temporaneamente ai fenomeni elettrochimici, risulta si un peggioramento dovuto al rallentamento della diffusione, ma è il secondo arco ad "esplodere", essendo il tratto lineare solo la base del nuovo arco formatosi. L'allargamento del primo arco è da considerarsi come un'effetto a cascata dovuto al difficile raggiungimento dei gas nei siti attivi e quindi al decorso della reazione elettrochimica.

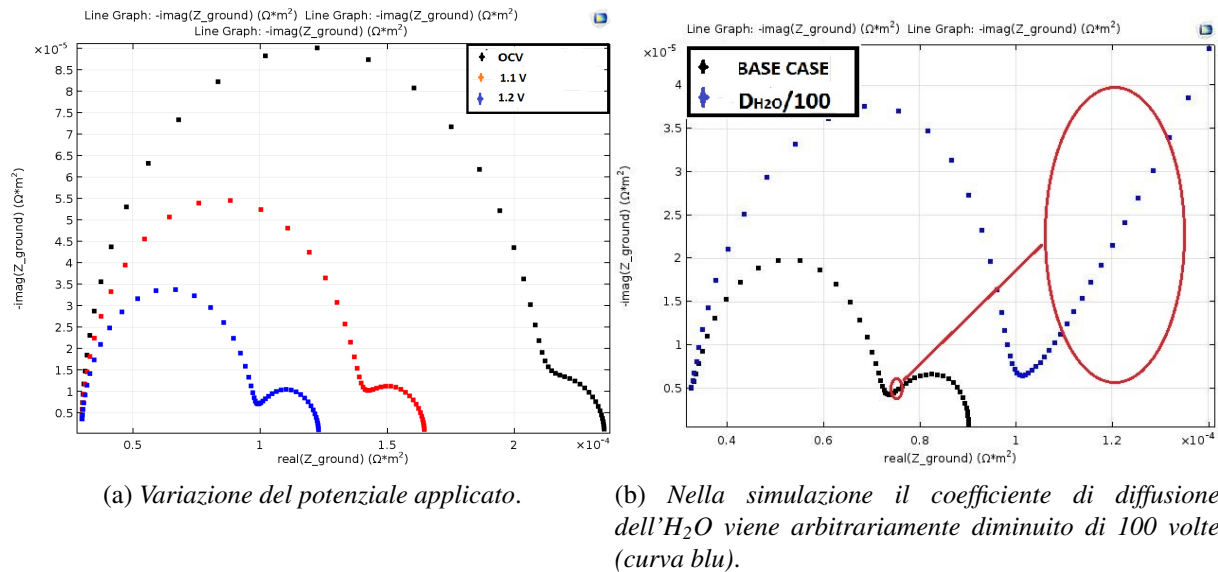
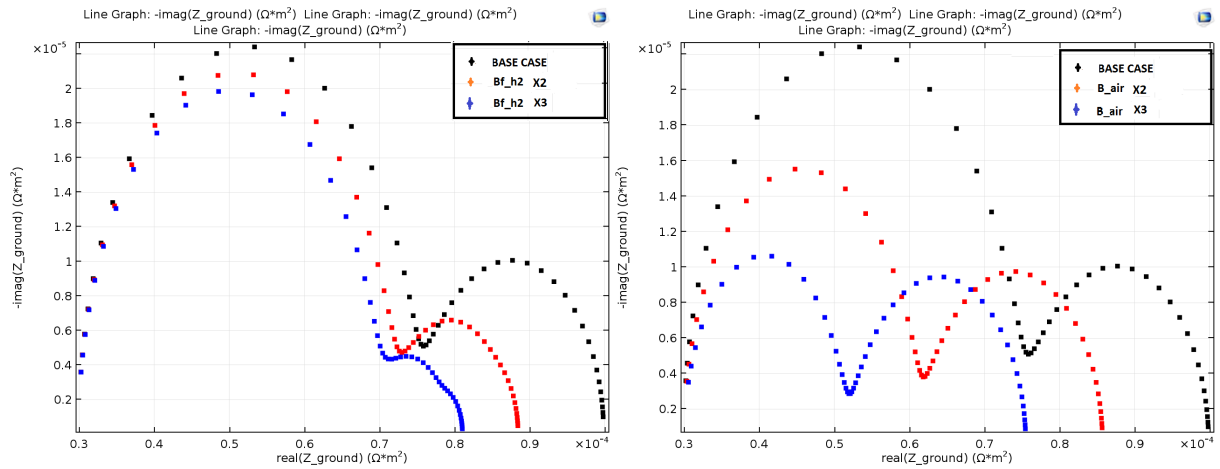


Figura 4.2

4.1.2 Parametri cinetici

La figura 4.3 mostra l'incidenza dei parametri cinetici sulla resistenza offerta dalle reazioni al passaggio di corrente. In fig.4.3 (a) la reazione di formazione di H_2 viene velocizzata progressivamente, mentre in 4.3 (b) è la reazione di formazione di O_2 ad essere arbitrariamente potenziata. Dal confronto tra le due immagini spicca subito la differenza di effetto sull'aspetto delle frequenze più elevate, indicando come la maggior parte dell'impedenza ad alte frequenze sia causata dalla sovratensione di attivazione della reazione anodica. Più complesso l'effetto cinetico della reazione catodica, che influisce poco sull'arco di sinistra, essendo la suddetta reazione veloce e con una quota minima sulla resistenza totale offerta dai fenomeni elettrochimici. L'aumento della velocità di reazione però influisce positivamente sull'arco delle basse frequenze, consumando più reagente (secondo la reazione $\text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$) e generando così un gradiente di concentrazione (non limitante) che migliora il trasporto di materia.



(a) Analisi parametrica sul fattore pre-esponenziale della reazione al catodo. (b) Analisi parametrica sul fattore pre-esponenziale della reazione all'anodo.

Figura 4.3

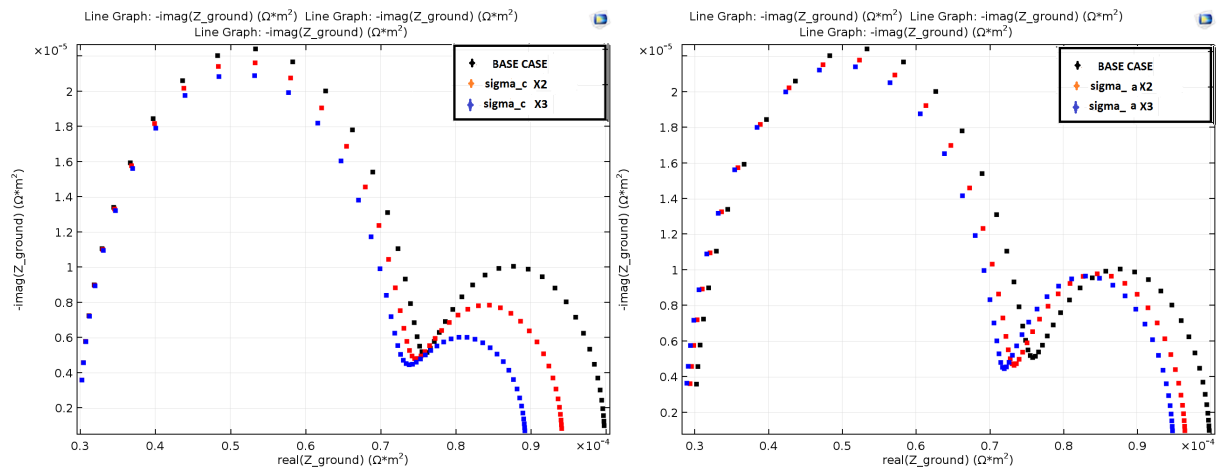
4.1.3 Proprietà dei materiali

Le proprietà dei materiali si articolano tra caratteristiche microstrutturali e di conducibilità. La sola conducibilità ionica è oggetto di analisi parametrica, essendo la conducibilità elettrica abbastanza elevata da non causare resistenze rispetto agli altri fenomeni ben più lenti (vi sono 5 ordini di grandezza tra la conducibilità ionica ed elettrica).

Conducibilità ioniche

La figura 4.4(a) mostra come ancora una volta le caratteristiche del catodo abbiano una maggior influenza sull'arco delle basse frequenze rispetto a quello delle alte frequenze, mentre l'incremento di conducibilità ionica dell'anodo modifica l'ampiezza del solo secondo. Si suppone che l'aumento di conducibilità al catodo, riducendo la resistenza al passaggio degli ioni ossigeno, ne aumenti lo smaltimento dopo la formazione, togliendo il prodotto alla reazione elettrochimica, con successivo spostamento verso destra della suddetta, che aumenta così il consumo di reagente ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^-$). Questo influisce positivamente sul gradiente di concentrazione di reagente, con incremento del trasporto di materia. Per quanto riguarda la figura 4.4(b), l'aumento della conducibilità ionica dell'anodo, ha l'effetto di apportare maggior reagente (O_2^{2-}) alla reazione di formazione di O_2 ($\text{O}_2^{2-} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$), favorendola e abbassando, seppur lievemente, così il suo contributo all'impedenza.

In figura 4.5 è riportato l'effetto della conducibilità dell'elettrolita. Una prima considerazione può essere fatta sulla traslazione dei punti dello spettro verso sinistra all'aumentare della conducibilità, in accordo con il fatto che la resistenza di tipo ohmico in un diagramma di Nyquist è quantificata dalla distanza tra coordinata $x = 0$ e l'intersezione tra asse x e il punto a



(a) Analisi parametrica sulla conducibilità ionica al catodo. (b) Analisi parametrica sulla conducibilità ionica all'anodo.

Figura 4.4

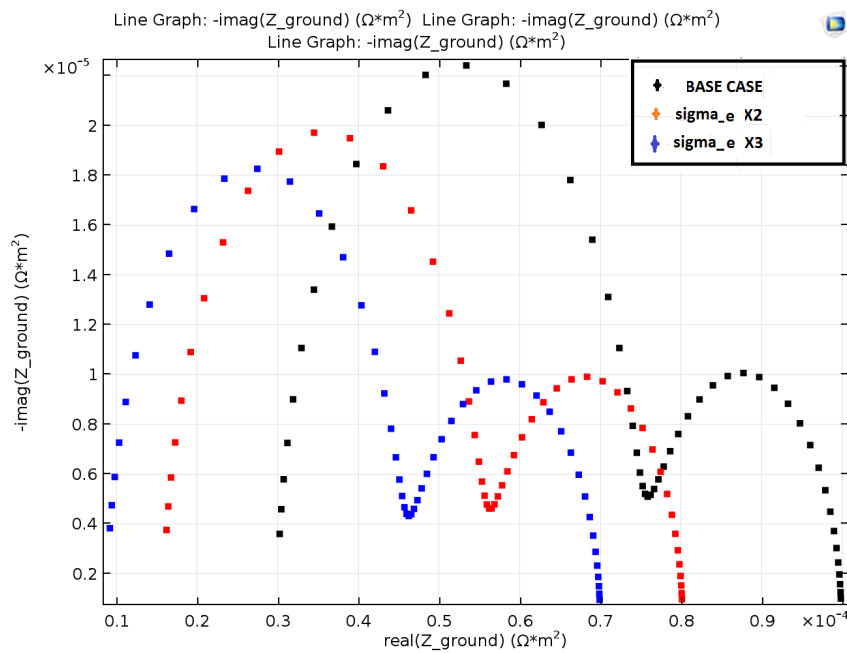


Figura 4.5: Effetto della conducibilità dello strato elettrolitico

più bassa frequenza. È inoltre evidente il minor raggio dell'arco relativo alla reazione, dovuto probabilmente ad una miglior rimozione del prodotto per il catodo, e ad un miglior apporto di reagente per l'anodo, ovvero dello ione O_2^{2-} a seconda di chi si consideri.

Microstruttura

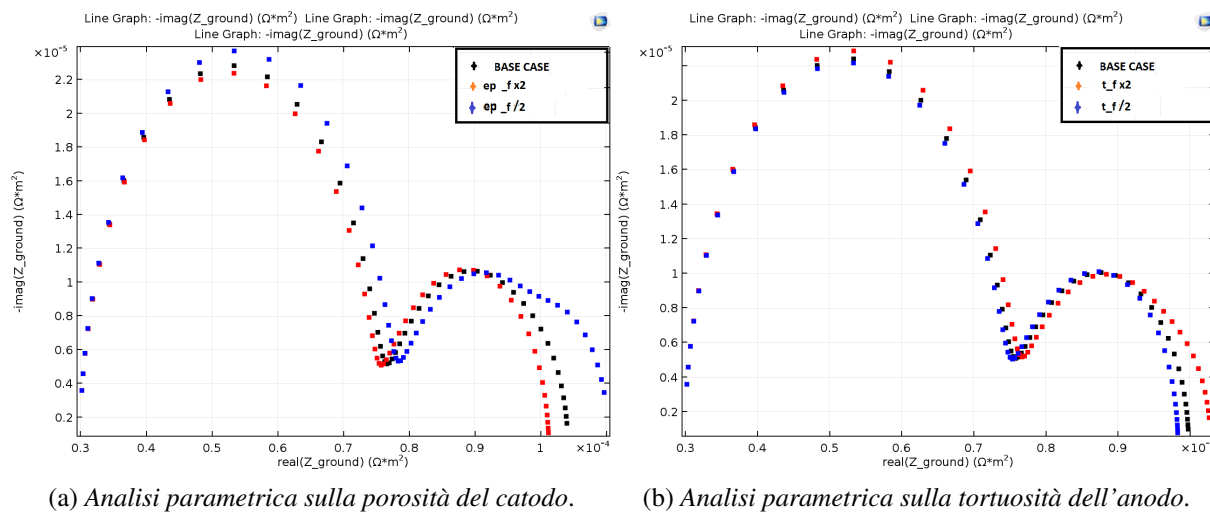


Figura 4.6

La figura 4.6 riporta l'analisi parametrica sulle caratteristiche microstrutturali del catodo. L'effetto principale della microstruttura si riscontra sull'arco individuato come rappresentativo dei fenomeni diffusivi, andandolo a ridimensionare mano a mano che la tortuosità diminuisce e la porosità aumenta, essendo minore la resistenza offerta al gas per il raggiungimento dei siti attivi. Un modesto effetto lo si ha anche sulla campana relativa alle reazione elettrochimiche, dato dato dal miglior apporto di reagente alla reazione.

4.1.4 Spessore degli elettrodi

In figura 4.7 è riportato l'effetto degli spessori elettrolici sullo spettro d'impedenza. Ancora una volta si vede come la modifica di parametri relativi al catodo influenzi entrambi gli archi, mentre l'analisi su parametri anodici cambi la dimensione solamente dell'arco delle alte frequenze. Questo perché è lo spessore catodico, di due ordini di grandezza maggiore rispetto a quello anodico, la caratteristica controllante. In fig. 4.7 (a) la diminuzione dello spessore catodico porta ad un progressivo miglioramento dei fenomeni diffusivi, per poi peggiorare drasticamente con uno spessore di $35\mu m$. Questo è dovuto ad un assottigliamento eccessivo dello strato catodico, che a fronte di un miglior percolamento del gas nel dominio poroso, risulta in area specifica troppo bassa rispetto a quella minima necessaria per un corretto funzionamento. Questo si riscontra in aumento dell'ampiezza del primo, mentre la ben più evidente crescita dell'arco relativo all'arco dei processi diffusivi è probabilmente dovuto all'insorgere di altri fenomeni che con uno spessore catodico sufficiente non si manifestano. In fig.4.7 (b) la variazione dello spessore anodico indica come l'aumento di area attiva riduci notevolmente la resistenza della reazione di formazione dell'ossigeno.

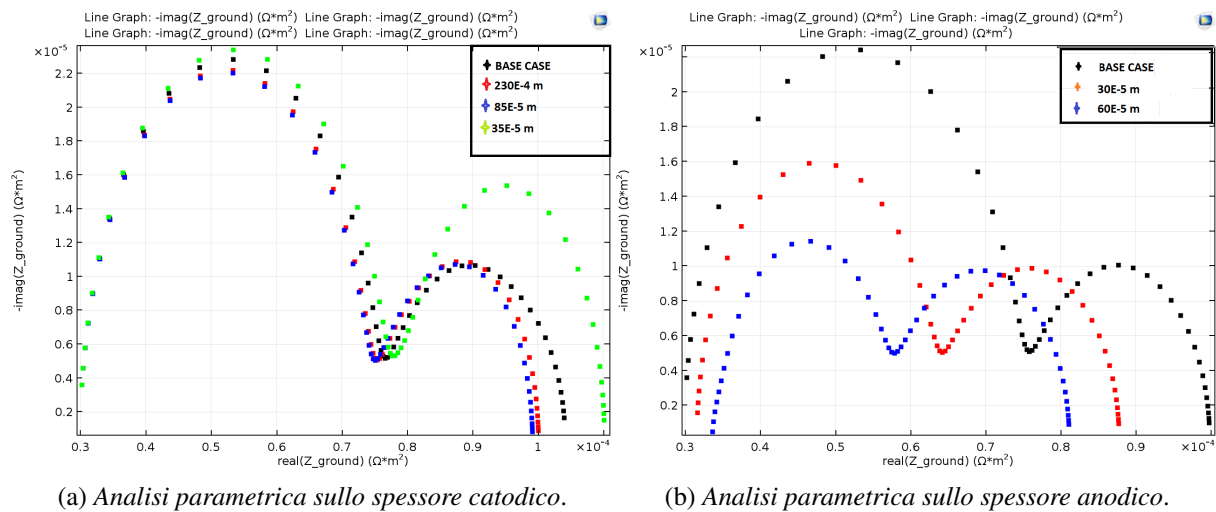


Figura 4.7

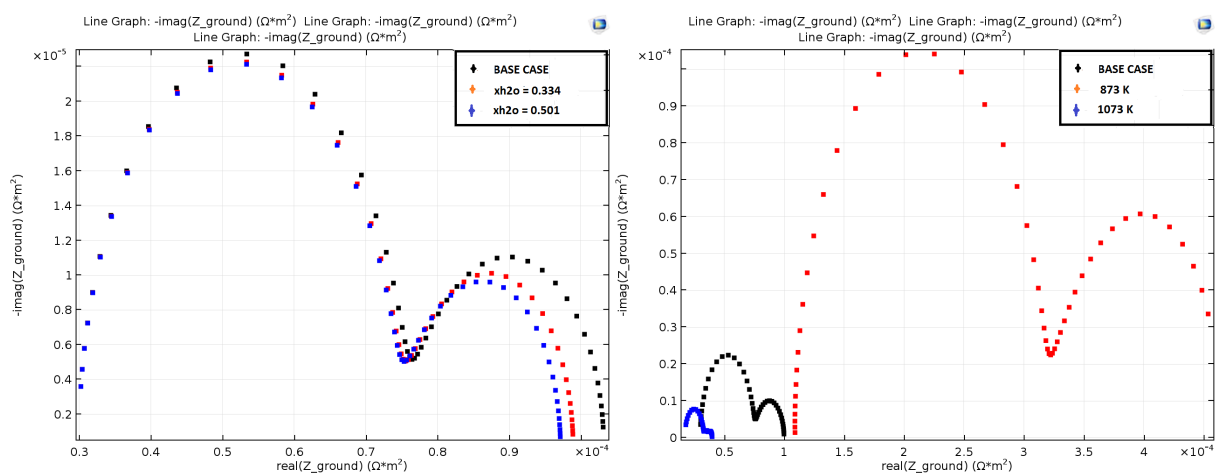
L'analisi degli spessori, unita alle precedenti, mette in evidenza come ad essere particolarmente influente sia lo spessore catodico, le cui dimensioni relative notevoli rispetto agli altri strati, lo porta ad influenzare in ogni caso fenomeni lenti e veloci. Infatti il ritardo nell'attraversamento dei gas reagenti causato dalla dimensione del catodo, causa una serie di effetti a cascata, come ad esempio nel caso delle proprietà micro-strutturali. Oltre ad influenzare la campana delle basse frequenze relative al trasporto di materia, interferiscono anche con la frazione molare di reagente al sito attivo.

4.1.5 Condizioni operative

Lo studio parametrico sulle condizioni operative, riportata in fig. 4.8(b), evidenzia un elevato impatto della temperatura che modifica su più livelli il comportamento della cella:

- ne risente la conducibilità ionica, fenomeno attivato dalla temperatura, come si vede dal notevole aumento della parte reale dell'impedenza sull'asse delle x;
- l'arco delle alte frequenze relativo alle reazioni elettrochimiche, la cui impedenza cala drasticamente all'aumentare della temperatura;
- così anche l'arco delle basse frequenze che subisce l'effetto positivo della dipendenza dalla temperatura dei coefficienti di diffusione, oltre che l'effetto a cascata che risulta dall'aumento delle caratteristiche dello strato catodico, come visto nelle precedenti analisi.

La frazione molare di H_2O , fig 4.8(a), ha un effetto modesto sull'impedenza della reazione catodica, comunque la più veloce tra le due, e migliora discretamente la resistenza offerta dal trasporto di materia, grazie all'aumento del gradiente di composizione.



(a) Analisi parametrica sulla frazione molare di H_2O . (b) Analisi parametrica sulla temperatura di esercizio.

Figura 4.8

Conclusioni

L'obiettivo della Tesi era lo sviluppo di un modello a principi primi di una cella elettrolitica ad ossidi solidi, da affiancare all'apparato sperimentale assemblato nei laboratori del DII. Questo come parte di un progetto più grande che vede la collaborazione tra DII e DISC per lo sviluppo e validazioni di materiali innovativi a conduzione mista (ionica ed elettrica), da sostituire ai materiali compositi attualmente utilizzati. Per raggiungere tale scopo si è fatto utilizzo del software commerciale *Comsol Multiphysics*, che tramite un notevole numero di pacchetti di equazioni permette la modellazione dei molteplici fenomeni che avvengono all'interno di una cella ad ossidi solidi:

- trasporto di materia in dominio poroso
- bilancio di quantità di moto
- trasporto di carica elettrica
- trasporto di carica ionica
- reazioni elettrochimiche

Tale numero di fenomeni non sempre rende facile la definizione delle diverse condizioni al contorno necessarie alla soluzione, così come un'appropriata meshatura del dominio di integrazione. Per raggiungere un primo modello grezzo, ma funzionale, si è proceduto ad aggiungere le differenti fisiche per gradi, ottenendo una solida convergenza prima di aggregare una nuova fisica al modello. Una volta ottenuto il modello base, è stato possibile utilizzare le due principali tecniche di studio delle celle ad ossidi solidi:

- curva di polarizzazione (tecnica stazionaria);
- diagramma di Nyquist (tecnica dinamica);

Una certa difficoltà si è riscontrata nel accoppiare la reazione *water gas shift*, di cui si instaura l'equilibrio in caso di simultanea immissione di H_2, H_2O, CO, CO_2 , sia in forma globale che come insieme di reazioni elementari, non ottenendo dei risultati consistenti fisicamente. Questo sarà un possibile aspetto interessante nello sviluppo di lavori futuri. Il fitting dei dati sperimentali

del modello stazionario, ha permesso un'utile serie di analisi parametriche che ha indicato le linee guida per la costruzione della cella come:

- la conferma della maggior efficienza della configurazione catodo-supportante;
- la necessità di mantenere lo strato elettrolitico sottile per rendere minimo l'effetto di resistenza ohmica;
- aumentare di pochi μm lo spessore anodico, in modo da by-passare la lentezza della reazione di formazione di O_2 con un aumento dell'area di reazione;

Oltre che per la sintesi dei materiali per quanto riguarda la microstruttura e le proprietà elettriche. Anche l'effetto della temperatura sarà da tenere in debito conto, nel trade-off tra aumento dell'efficienza a seguito del suo incremento, manifestato in un abbassamento della curva di polarizzazione, e l'ingresso nel regime di sovratensione da concentrazione a densità di corrente più basse, rispetto a temperature più basse. Lo studio del diagramma di Nyquist, pur non essendo corredato da un fitting di dati sperimentali, ha fornito un interessante svisceramento dei differenti fenomeni interni al modello, per una migliore comprensione dell'interazione tra input, proprietà dei materiali e performance della cella. Su tutti il notevole effetto della dimensione del catodo, molto più elevata rispetto agli altri strati (di circa 20 volte). Infatti la manipolazione dei parametri relativi al catodo causa un'effetto a cascata che influenza sia fenomeni veloci che lenti. Così come l'effetto della temperatura che agisce su più livelli, influenzando trasporto di carica ionica, di materia e la cinetica della reazione. Altro lavoro futuro sarà quindi un fitting dei dati sperimentali del modello dinamico, possibilmente con dei dati forniti dai laboratori del DII.

Bibliografia

- [1] Wolfgang G. Bessler, Stefan Gewies, and Marcel Vogler. A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53(4):1782–1800, 2007.
- [2] Christopher Graves, Sune D. Ebbesen, and Mogens Mogensen. Co-electrolysis of co₂ and h₂o in solid oxide cells: performance and durability. *Solid State Ionics*, 192(1):398–403, 2011.
- [3] Grant Hawkes, James O’Brien, Carl Stoots, and Jones Russel. 3d cfd model of high temperature h₂o/co₂ co-electrolysis. In *ANS Embedded Topical: International Topical Meeting on the Safety and Technology of Nuclear Hydrogen Production, Control, and Management*, 2007.
- [4] Ph. Hofmann and K.D. Panopoulos. Detailed dynamic solid oxide fuel cell modeling for electrochemical impedance spectra simulation. *Journal of power sources*, 195(16):5320–5339, 2010.
- [5] Qiu-An Huang, Rob Hui, Bingwen Wang, and Jiu-Jun Zhang. A review of ac impedance modeling and validation in sofc diagnosis. *Electrochimica Acta*, 52(28):8144–8164, 2007.
- [6] Vinod M. Janardhanan and Olaf Deutschmann. Cfd analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes. *Journal of Power Sources*, 162(2):1192–1202, 2006.
- [7] Si-Won Kim, Hyounghul Kim, Kyung Joong Yoon, Jong-Ho Lee, Byung-Kook Kim, Wonjoon Choi, Jong-Heun Lee, and Jongsup Hong. Reactions and mass transport in high temperature co-electrolysis of steam/co₂ mixtures for syngas production. *Journal of Power Sources*, 280:630–639, 2015.
- [8] R. Krishna and J.A. Wesselingh. The maxwell-stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6):861–911, 1997.
- [9] Chen Li, Yixiang Shi, and Ningsheng Cai. Elementary reaction kinetic model of an anode-supported solid oxide fuel cell fueled with syngas. *Journal of power sources*, 195(8):2266–2282, 2010.

- [10] Wenying Li, Yixiang Shi, Yu Luo, and Ningsheng Cai. Elementary reaction modeling of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ co-electrolysis cell considering effects of cathode thickness. *Journal of Power Sources*, 243:118–130, 2013.
- [11] Wenying Li, Yixiang Shi, Yu Luo, and Ningsheng Cai. Theoretical modeling of air electrode operating in sofc mode and soec mode: The effects of microstructure and thickness. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(25):13738–13750, 2014.
- [12] Wenying Li, Yixiang Shi, Yu Luo, and Ningsheng Cai. Elementary reaction modeling of solid oxide electrolysis cells: Main zones for heterogeneous chemical/electrochemical reactions. *Journal of Power Sources*, 273:1–13, 2015.
- [13] Vikram Menon, Qingxi Fu, Vinod M. Janardhanan, and Olaf Deutschmann. A model-based understanding of solid-oxide electrolysis cells (soecs) for syngas production by $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis. *Journal of Power Sources*, 274:768–781, 2015.
- [14] Jarosław Milewski and Konrad Świrski. Modelling the sofc behaviours by artificial neural network. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(13):5546–5553, 2009.
- [15] Meng Ni. 2d thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (soec) for syngas production by $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 37(8):6389–6399, 2012.
- [16] Shripad T. Revankar and Pradip Majumdar. *Fuel cells: principles, design, and analysis*. CRC Press, 2014.
- [17] Yixiang Shi, Ningsheng Cai, Chen Li, Cheng Bao, Eric Croiset, Jiqin Qian, Qiang Hu, and Shaorong Wang. Modeling of an anode-supported $\text{Ni-YSZ}/\text{Ni-SCSZ}/\text{SCSZ}/\text{LSM-SCSZ}$ multiple layers sofc cell: Part i. experiments, model development and validation. *Journal of Power Sources*, 172(1):235–245, 2007.
- [18] Jan Pawel Stempien, Ovi Lian Ding, Qiang Sun, and Siew Hwa Chan. Energy and exergy analysis of solid oxide electrolyser cell (soec) working as a CO_2 mitigation device. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19):14518–14527, 2012.
- [19] Jan Pawel Stempien, Qiang Sun, and Siew Hwa Chan. Solid oxide electrolyzer cell modeling: A review. *Journal of Power Technologies*, 93(4):216, 2013.
- [20] Xiufu Sun, Ming Chen, Søren Højgaard Jensen, Sune Dalgaard Ebbesen, Christopher Graves, and Mogens Mogensen. Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells. *international journal of hydrogen energy*, 37(22):17101–17110, 2012.

- [21] J. Udagawa, P. Aguiar, and N.P. Brandon. Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 180(1):354–364, 2008.
- [22] Jun Udagawa, P. Aguiar, and N.P. Brandon. Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 180(1):46–55, 2008.
- [23] Sunghyun Uhm and Young Dok Kim. Electrochemical conversion of carbon dioxide in a solid oxide electrolysis cell. *Current Applied Physics*, 14(5):672–679, 2014.
- [24] Wenqiang Zhang, Bo Yu, Xue Wang, and Jing Chen. Thermodynamic analysis of the efficiency of high temperature co-electrolysis system for syngas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.